

Experimentelle und theoretische Untersuchungen
zur Elektronenstruktur
der Interkalationsverbindungen
 NaV_2O_5 , LiCoO_2 und $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Stefan Laubach

aus Hanau

Referent:	Prof. Dr. P. C. Schmidt
Korreferent:	Prof. Dr. W. Jaegermann
Tag der Einreichung:	13. Oktober 2008
Tag der mündlichen Prüfung:	24. November 2008

Darmstadt 2009

D17

Die Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. P. C. Schmidt im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt vom September 2003 bis Oktober 2008 durchgeführt,

Danksagungen

Ich bedanke mich ganz herzlich bei allen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt und mit zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. P. C. Schmidt danke ich für die interessante Themenstellung und für die Berücksichtigung meines Wunsches, zusätzlich zu den DFT-Rechnungen noch Experimente durchzuführen.

Bei Herrn Prof. Dr. W. Jaegermann bedanke ich mich für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis die in meiner Arbeit dargestellten PES Experimente durchzuführen, sowie für die Begutachtung meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Stephan für die Einführung in die Benutzung der Rechenprogramme, die stete Unterstützung bei fachlichen und organisatorischen Fragen und die Administration des Rechenclusters. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Herrn Dr. D. Samuelis und Herrn T. Zacherle für die zuverlässige Wartung des Computerpools bedanken.

Herrn Dr. W. Wolf von der Firma Materials Design spreche ich meinen Dank aus für die fachlichen Anregungen und Lösungsvorschläge bei programmtechnischen und fachlichen Problemen sowie die schönen Aufenthalte in Wien.

Herrn Prof. Dr. M. Böhm danke ich für eine Einführung in die theoretischen Hintergründe des U-Parameters, das stete Interesse am Fortschritt dieser Arbeit und die ermunternden Gespräche.

Herrn Prof. Dr. T. Bredow gilt mein Dank für seine außerordentliche Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Einführung in die Anwendung des Computerprogramms CRYSTAL und die Einladung nach Bonn.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei Dr. A. Thißen für die Betreuung des experimentellen Teils meiner Arbeit und die Diskussionen, Erklärungen und die Hilfe auch noch lange, nachdem er die TU-Darmstadt verlassen hat.

Bei Dr. D. Ensling bedanke ich mich für die Unterstützung bei den Experimenten, die Einführung in deren Auswertung und die schöne Zeit bei Bessy.

Herrn Dr. PD H. Ehrenberg und Dr. K. Nikolowski danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei allen Fragen zur Kristallstruktur.

Last but not least bedanke ich mich bei meiner Familie: Bei meinen Eltern für den Rückhalt und die Aufmunterung in schwierigen Zeiten, sowie für die Betreuung meines Sohns Niklas seit letztem Jahr, und bei meiner Schwiegermutter ebenfalls für die Kinderbetreuung und die Bereitschaft immer einzuspringen, wenn es nötig war.

Sonja, Dir danke ich für Deine Liebe, Geduld und Unterstützung in jeder Hinsicht und vor allem dafür, dass Du mir mit unserem Sohn das schönste Geschenk gemacht hast, das ich mir vorstellen kann.

*Phantasie ist wichtiger als Wissen,
denn Wissen ist begrenzt.*

Albert Einstein

Für Niklas Benjamin

Folgende Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

S. Laubach, P. C. Schmidt, A. Thißen, F.J. Fernandez-Madrigal, Q. Wu, W. Jaegermann, "Theoretical and experimental determination of the electronic structure of V_2O_5 , reduced V_2O_{5-x} and sodium intercalated NaV_2O_5 ", *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**(20), 2564-2576 (2007).

Weitere Veröffentlichungen, an denen ich beteiligt bin:

H. Mestric, R.-A. Eichel, T. Kloss, K.-P. Dinse, So. Laubach, St. Laubach, P. C. Schmidt, K. A. Schönau, M. Knapp, H. Ehrenberg, "The nature of iron-oxygen vacancy defect centers in $PbTiO_3$: Newman superposition model analysis and density functional calculations", *Physical Review B* **71**, 134109 (2005).

K.C. Mishra, P. C. Schmidt, S. Laubach, K. H. Johnson, „Localization of oxygen donor states in gallium nitride from first-principle calculations“, *Physical Review B* **76**, 035127 (2007).

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	GRUNDLAGEN BATTERIEN	5
2.1	Batteriemarkt.....	5
2.2	Batteriekenngrößen	6
2.3	Interkalations-Batterien.....	7
2.3.1	Aufbau und Funktionsweise.....	7
2.3.2	Zellspannung.....	9
2.3.3	Anforderungen an das Elektrodenmaterial.....	10
3	METHODEN.....	13
3.1	Bandstrukturrechnungen.....	13
3.1.1	Allgemeine Grundlagen der Quantenmechanik	13
3.1.2	Das Bloch Theorem	15
3.1.3	Dichtefunktionaltheorie	16
3.1.4	Das Austauschkorrelationpotentials.....	18
3.1.5	Rechenverfahren	21
3.1.6	Berechnung von partiellen Zustandsdichten	24
3.2	Photoelektronenspektroskopie	27
3.2.1	Physikalische Grundlagen.....	27
3.2.2	Resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES)	31
3.2.3	Photonenquellen.....	34
3.2.4	Elektronenenergieanalysator	35
3.2.5	Auswertung der Spektren.....	37
3.2.6	UHV Apparaturen und Spektrometersysteme.....	40
3.3	Experimentelle Bestimmung von unbesetzten Zuständen.....	43
4	V₂O₅:Na.....	45
4.1	Kristallstrukturen.....	45
4.1.1	Kristallstruktur von V ₂ O ₅	45
4.1.2	Kristallstruktur von α' -NaV ₂ O ₅	46
4.2	Theoretische Ergebnisse.....	48
4.2.1	Berechnung der Elektronenstruktur von V ₂ O ₅	48
4.2.2	Berechnung der Elektronenstruktur von V ₂ O ₅ mit einem Sauerstoffleerstellen-Defekt	50
4.2.3	Elektronenstruktur von α' -NaV ₂ O ₅	53
4.3	Experimentelles.....	56
4.3.1	Präparation dünner V ₂ O ₅ :Na-Schichten	56
4.3.2	Resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES) und Normierung der Daten	57
4.4	Vergleich der ResPES-Ergebnisse mit den DFT-Rechnungen	60
4.4.1	V ₂ O ₅ (\approx V ₄ O ₁₀) Einkristall	60
4.4.2	V ₂ O _{4.8} (\approx V ₁₆ O ₃₉) Dünnschicht	64
4.4.3	NaV ₂ O ₅ -Dünnschicht	67
4.5	XANES Untersuchung der unbesetzten Zustände in NaV ₂ O _{4.8} - und NaV ₂ O ₅ -Dünnschichten.....	69

4.6	Diskussion.....	70
5	Li_xCoO_2.....	73
5.1	LiCoO_2.....	73
5.1.1	Kristallstruktur.....	73
5.1.2	Theoretische Ergebnisse: Berechnung der Elektronenstruktur von LiCoO_2	76
5.1.3	Diskussion: Vergleich der DFT-Rechnungen mit den PES-Ergebnissen.....	83
5.2	Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$).....	87
5.2.1	Kristallstruktur.....	87
5.2.2	Berechnung der Elektronenstruktur von Li_xCoO_2	90
6	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$.....	97
6.1	Synthese der Pulverproben und Aufbereitung zur PES-Messung	97
6.2	PES und ResPES Analyse	98
6.2.1	Optimierung der Vorbehandlung	99
6.2.2	Bestimmung der Stöchiometrie.....	102
6.2.3	XPS-Analyse der Pulverproben im Vergleich	103
6.2.4	sXPS-Analyse der Valenzbandemission	106
6.2.5	Analyse des Resonanzverhaltens der (Co, Ni) 3p-3d-Emission mit ResPES.....	107
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	113
	LITERATURVERZEICHNIS	115
	ANHANG.....	123
A.	Berechnete Zustandsdichten.....	125
B.	Hilfsmittel.....	135

1 Einleitung und Problemstellung

Aus unserer heutigen Gesellschaft, die sich durch eine zunehmend mobile Lebensweise auszeichnet, sind Batterien zur Spannungsversorgung von portablen Geräten nicht mehr wegzudenken. Neben den nur einmal verwendbaren Primärbatterien, sind es vor allem die wiederaufladbaren Sekundärbatterien, auch Akkumulatoren oder kurz Akkus genannt, die - nicht zuletzt aus ökologischen und finanziellen Gründen - vermehrt eingesetzt werden.

Batterien sind Energieumwandler, bei denen die durch eine chemische Reaktion freigesetzte Energie direkt in Form von elektrisch nutzbarer Energie zur Verfügung gestellt wird. Bei wiederaufladbaren Batterien lässt sich diese chemische Reaktion durch Energiezufuhr wieder umkehren, so dass der aufgeladene Zustand der Batterie wieder hergestellt und die Batterie von neuem verwendet werden kann.

Generell besteht eine Batterie aus einer Kathode, einer Anode, und einem Elektrolyten. Kathoden- und Anodenbereich werden durch einen Ionen-durchlässigen aber elektronisch isolierenden Separator voneinander getrennt, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Weiterhin besteht eine Batterie noch aus Stromsammlern auf beiden Elektrodenseiten und dem Batteriegehäuse.

Als Elektroden und Elektrolyten kommen verschiedene Materialien in Frage, wodurch sich unterschiedliche Batterieeigenschaften und Anwendungsbereiche ergeben.

Neben den schon länger verwendeten Blei-, Nickel-Cadmium(NiCd)- und Nickel-Metallhydrid(NiMH)-Akkus erfreuen sich inzwischen auch Interkalationsbatterien wachsender Beliebtheit, bei denen Interkalationsverbindungen als Elektroden eingesetzt werden. Die Vorteile liegen in der hohen Arbeitsspannung und Kapazität dieser Batterieart, die eine hohe spezifische und volumetrische Energiedichte zur Folge hat. Eine detaillierte Beschreibung von Batteriekenngößen findet sich in Kapitel 2.

Interkalationsverbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass das Wirtsgitter andere Atome, Ionen oder kleine Moleküle unter einer nur geringfügigen Änderung der Wirtsgitterstruktur einzulagern vermag. Die Eignung von Interkalationsverbindungen als Elektrodenmaterial wurde bereits in den 1970er Jahren am Beispiel von Vanadiumpentoxid als Kathodenmaterial entdeckt[1], da diese Verbindung durch ihre spezielle Schichtstruktur die Interkalation von kleinen Metall-Kationen wie Li^+ , Na^+ oder Mg^{2+} erlaubt. Die erste kommerziell einsetzbare

Interkalationsbatterie brachte Sony im Jahr 1990 in Form einer Lithium-Ionen-Batterie auf den Markt. [2] Heute findet diese Batterie Anwendung in vielen Produkten. Ihr Einsatz in mobilen elektronischen Geräten wie Laptops, Mobiltelefonen, Digitalkameras usw. ist gut etabliert, und auch erste Anwendungen in (hybriden) Elektrofahrzeugen sind bereits in Prototypen durch verschiedene Automobilhersteller wie z.B. Ford, Mercedes und Mitsubishi realisiert worden. Einige Anwendungen, z.B. in „Smart Cards“, oder implantierbaren medizinischen Geräten, erfordern reine Feststoffbatterien, die zudem möglichst klein sein sollen. Solche Mikrobatterien im Dünnschichtaufbau wurden erstmals 1995 von Bates *et al.*[3] aus einer LiCoO_2 -Kathode, einer Lithiumanode und dem Feststoffelektrolyten Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON) angefertigt

Auch V_2O_5 ist als Kathodenmaterial für wiederaufladbare Dünnschicht-Batterien geeignet.

In Bezug auf das Elektrodenmaterial befasst sich die aktuelle Grundlagenforschung und angewandte Forschung bei der Herstellung des Kathodenmaterials mit dem teilweisen Ersatz von Cobalt durch das preiswertere Nickel und zum Teil auch durch Mangan oder Aluminium. Einen weiteren Forschungsschwerpunkt stellt die Degradation der Batterie dar.

Die Wiederholung des Lade- und Entladevorgangs ist nicht unbegrenzt durchführbar, denn die Sekundärbatterien erreichen nach einer gewissen Anzahl von Lade-Entlade-Zyklen nicht mehr die für den jeweiligen Gebrauch erforderliche Mindestspannung [2]. Offenbar läuft hier ein Ermüdungsprozess ab, der sich in einem plötzlichen irreversiblen Einbruch in der Batterieleistung äußert. Insbesondere das Kathodenmaterial wird hier als entscheidendes Bauteil eingeschätzt. Um diesen Degradationsprozess aufzuklären und zu verstehen, ist es notwendig, die strukturellen und elektronischen Veränderungen, die das Elektrodenmaterial durch die Ein- und Auslagerung von Ionen und Elektronen erfährt, im Detail zu analysieren. Auch der Einfluss von Punktdefekten, wie beispielsweise Sauerstoffleerstellen ist hinsichtlich der Degradation zu prüfen. Diese Fragestellung wird im Projekt „Ionenleiter“ des Sonderforschungsbereichs (SFB) 595 „Elektrische Ermüdung in Funktionswerkstoffen“, in dessen Rahmen auch diese Arbeit angefertigt wurde, mit den unterschiedlichsten Methoden verfolgt.

Diese Arbeit widmet sich der Charakterisierung der Elektronenzustände der Verbindungen $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [$x = 0;1$], Li_xCoO_2 [$0 \leq x \leq 1$] und des Mischsystems $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$) als typische Vertreter von Interkalationsverbindungen für den Batterieeinsatz. Da sich $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ sowohl in Pellets als auch in dünnen Schichten sehr einfach herstellen lässt, wodurch es auch

technologisch sehr interessant ist, sollte diese Verbindung zuerst untersucht werden. [4-7] Weiterhin sollte das Mischsystem $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$) untersucht werden.

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurden als experimentelle Methoden die Photoelektronenspektroskopie (PES) und die resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES) eingesetzt, mit deren Hilfe man Informationen über die energetische und räumliche Verteilung der Elektronenzustände erhält. Zum besseren Verständnis und zur Interpretation der Messergebnisse wurden Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Mit Hilfe der DFT können die Elektronenstruktur berechnet und auch strukturelle Änderungen beim Ein- und Auslagern sowie bei der Untersuchung von Defekten vorhergesagt werden. Der theoretische Bestandteil stand bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen im Mittelpunkt. Die für die Rechnungen notwendigen Strukturvorschläge sind im Falle von $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ der Literatur entnommen. Für Li_xCoO_2 standen Daten aus dem SFB 595-Teilprojekt B4 „*In situ* Strukturuntersuchungen der Degradation von Interkalationsbatterien und deren Modellierung“ zur Verfügung. Für das Mischsystem $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ sollte überprüft werden, ob Pulverproben für die Aufklärung der Elektronenstruktur mit der PES und ResPES geeignet sind und ob eine Zuordnung der Kobalt und Nickelzustände im Valenzband des Spektrums möglich ist.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im Kapitel 2 wird noch einmal detailliert auf Batterien und Interkalationsmaterialien eingegangen. Anschließend werden in Kapitel 3 die verwendeten experimentellen und quantenmechanischen Methoden beschrieben. In Kapitel 4 und 5 werden die Verbindungen $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ und Li_xCoO_2 eingehend beschrieben. Es erfolgt jeweils eine detaillierte Beschreibung der jeweiligen Kristallstruktur. Anschließend werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse der beiden Verbindungen vorgestellt und Experiment und Theorie verglichen und diskutiert. In Kapitel 6 werden die PES und ResPES Spektren der $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ -Pulverproben vorgestellt. Kapitel 7 schließt dann die Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick ab.

2 Grundlagen Batterien

Im 18. Jahrhundert begann man mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Elektrizität, was zur Entwicklung der ersten Batterien und Akkumulatoren führte. Die Entstehung elektrischer Energie bei chemischen Vorgängen wurde zuerst 1789 von dem italienischen Mediziner Luigi Galvani (1737-1798) beobachtet. Als er einige Froschschenkel mit freiliegenden Nerven in die Nähe seiner Reibungselektisiermaschine brachte und während der Funkenentladung zufällig mit einem Messer berührte, begannen diese zu zucken. Dies geschah auch, wenn er sie mit zwei verschiedenen Metallen berührte, wenn keine Elektisiermaschine in der Nähe war. Somit hatte er die Urform des galvanischen Elementes entdeckt.



Abb. 2.1: Galvanis Froschschenkel

Sein Kollege Alessandro Volta (1745-1827) führte solche und ähnliche Versuche systematisiert durch und baute bereits die ersten stromliefernden galvanischen Elemente und vereinigte sie zu Batterien. Die Urform des Akkumulators, die so genannte Rittersche Säule, wurde 1802 von Johann Wilhelm Ritter vorgestellt. [8]

2.1 Batteriemarkt

Das Marktforschungsinstitut Freedonia hat in einer Studie von 2006 ein jährliches Wachstum des weltweiten Batteriemarktes um 7% auf ein Gesamtvolumen von 73,6 Mrd. \$ im Jahr 2010 vorhergesagt.[9]

In ihrer Studie von 2004 hatten Winter und Brodd den geschätzten Batteriemarkt für das Jahr 2003 detailliert aufgeschlüsselt, siehe Abb. 2.2 [10]. Zum einen zeigt sich, dass bei einem Gesamtmarktvolumen von 48,2 Mrd. \$ der Anteil der Sekundärbatterien mit 28,3 Mrd. \$ den Marktanteil der Primärbatterien von 19,9 Mrd.\$ deutlich übersteigt. Bei den Akkumulatoren

hat der Bleiakku mit 65% den größten Marktanteil aufgrund seines Einsatzes in Elektrofahrzeugen und als Starterbatterie, gefolgt von den Li-Ionenbatterien mit 12%. Es wird erwartet, dass der Marktanteil der Li-Ionenbatterien auf Kosten der anderen, insbesondere der bleihaltigen Sekundärbatterien und der Primärbatterien zunehmen wird.

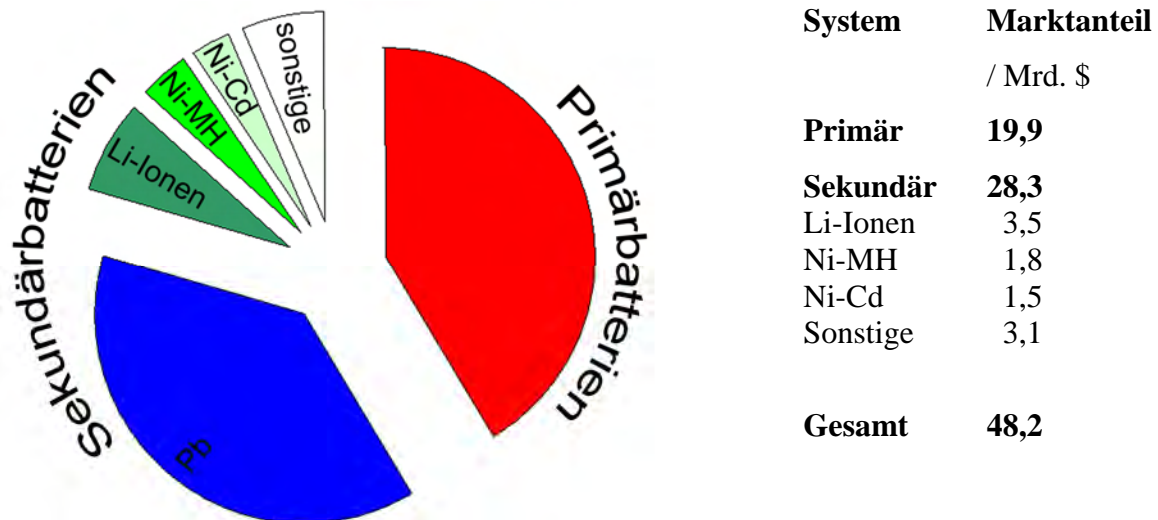


Abb. 2.2: geschätzte Aufteilung des Batteriemarktes 2003 in Milliarden \$[10]

2.2 Batteriekenngößen

Alle derzeit erhältlichen Sekundärelemente lassen sich anhand von Batteriekenngößen unterscheiden. Hierzu zählen Spannung, Strom (maximaler-, Gleichgewichtsstrom), Kapazität (Ah/kg, Ah/l), Energiedichte (Wh/l) bzw. spezifische Energie (Wh/kg), Leistungsdichte (W/l) bzw. spezifische Leistung (W/kg), die Nutzungs- oder Lebensdauer (durchschnittliche Anzahl der Ladezyklen bis zum Ausfall) und Kosten pro Kilowattstunde. Vergleicht man gängige Akkus hinsichtlich dieser Eigenschaften, so sind die Zellen, die mit Lithium-Ionen arbeiten, am vorteilhaftesten.[11] Allerdings ist zu beachten, dass diese Batteriekenngößen zum Teil von der Batteriegröße und von den Betriebsbedingungen abhängig sind.

Die Aufstellung in Tab. 2.1 zeigt, dass die Arbeitsspannung, spezifische Energie und Energiedichte solcher Zellen deutlich größer ist als bei den immer noch weit verbreiteten und in der Herstellung preiswerteren Ni/Cd- oder Ni/MH-Systemen, die jedoch aus allgemein bekannten Gründen umstritten sind: Cadmium ist zwar ein preisgünstiges, aber auch ein äußerst toxisches und damit umweltgefährliches Metall, auch Nickel ist nicht unbedenklich.

Tab. 2.1: Vergleich ausgewählter Batterietypen[11]

<i>Batterietyp</i>	<i>Zellspannung</i> (V)	<i>Spezifische Energie</i> (Wh/kg)	<i>Energiedichte</i> (Wh/l)
Pb / H ₂ SO ₄	2	35	70
Ni / Cd	1,2	40	100
Ni / MeH	1,2	90	245
Ag / Zn	1,5	110	220
Li-Ion (Sony-Zelle)	3,6	125	440
Li-SPE	3,1	400	800

•Voraussagen basierend auf den bisherigen Labortests an Lithium-Dünnschichtbatterien;
SPE = solid polymer electrolyte

2.3 Interkalations-Batterien

2.3.1 Aufbau und Funktionsweise

Das Funktionsprinzip einer Interkalationsbatterie besteht in einem reversiblen Ein- und Auslagerungsprozess von kleinen Metall-Kationen, meist Li^+ , in die verwendeten Elektrodenmaterialien, siehe Abb. 2.3.

Beim Entladevorgang wandern Lithium-Ionen von der Anode durch den Elektrolyten zur Kathode. Als Anodenmaterial eignet sich beispielsweise lithiiertes Graphit, Li_xC_6 , wie in der Sony-Zelle. Die nahe liegende Verwendung von metallischem Lithium hat den Nachteil, dass sich bei der Lithium-Abscheidung während des anschließenden Ladevorgangs Dendrite bilden können, die auch durch den Separator wachsen und mit der Kathode einen Kurzschluss bilden können.

Das zum Lithium-Ion gehörige Elektron wandert durch den äußeren Stromkreis zur Kathode. Auf der Kathodenseite diffundiert das Lithium-Ion in das Kathodenmaterial, in der Sony-Zelle z. B. $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, ein.

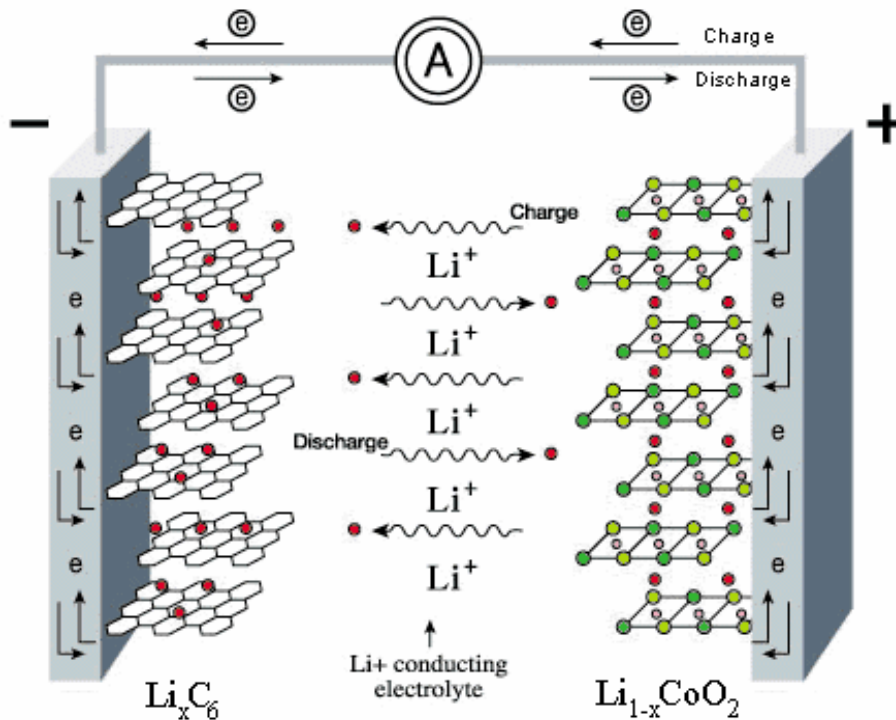
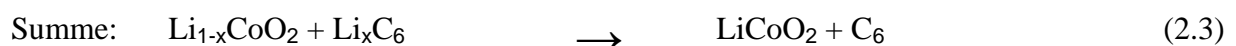
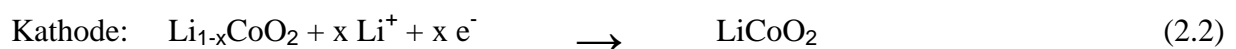
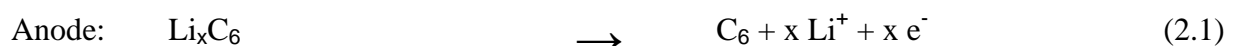


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau der Lithium-Interkalations-Batterie

Beim Laden läuft der Prozess unter Anlegen einer äußeren Spannung rückwärts ab. Lithium-Ionen verlassen das $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Wirtsgitter, werden durch den Elektrolyten solvatisiert und wandern durch diesen hindurch an die Gegenelektrode, in die sie dann eingelagert werden. Das zum Lithium-Ion gehörige Elektron wird auf der $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Seite abgezogen und durch den äußeren Stromkreis auf die Seite transferiert, wohin sich auch das Li-Ion bewegt.

Der Ladezustand der Batterie steht im umgekehrten Verhältnis zum Li-Gehalt der $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Als Elektrolyt dient typischerweise eine Lösung des Leitsalzes LiPF_6 in Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Dimethylcarbonat.

Der Reaktionsvorgang an den Elektroden in einer Lithium-Interkalations-Batterie lässt sich am Beispiel einer Batterie mit LiCoO_2 als Kathoden- und Graphit, C_6 , als Anodematerial durch folgende elektrochemische Reaktionsgleichungen beschreiben:^[5]



Die Interkalations-Reaktion von Natrium in Vanadium(V)oxid kann folgendermaßen

beschrieben werden ^[9]:



Allgemein eignen sich auch andere Übergangsmetalloxide (MO_x) wie Ni oder Mn für den Einsatz als Kathodenmaterial, die aus Gründen der Kostensenkung und Leistungssteigerung intensiv auf ihren Einsatz als Kathodenmaterial untersucht werden. So kann zum Beispiel bei der Verwendung von $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ eine reversible spezifische Kapazität von 200 mAh/g erreicht werden, während reines $LiCoO_2$ auf 130mAh/g beschränkt ist.[12]

2.3.2 Zellspannung

Für Batterieanwendung ist eine möglichst hohe Zellspannung erstrebenswert, da das Produkt aus Kapazität und Zellspannung die Energiedichte ergibt. Die Grundlagen der Zellspannung werden wieder am Beispiel von Li erläutert. Die Gleichgewichtsspannung oder offene Zellspannung V_{OC} (OC, open circuit), gemessen ohne Strombelastung, ergibt sich aus dem Unterschied des chemischen Potentials, welches das Li in der Kathode ($\mu_{c(Li)}$) und Anode ($\mu_{a(Li)}$) hat [13]:

$$V_{OC} = -\frac{\mu_{c(Li)} - \mu_{a(Li)}}{nF} \quad (2.5)$$

Die Molmenge n ist die Anzahl der zwischen den Elektroden transferierten Ladungsträger pro Formelumsatz, F ist die Faraday Konstante.

Da Lithium in der Kathode als Li^+ vorliegt und bei der Interkalation sein Valenzelektron an vorher unbesetzte d-Bänder des Übergangmetalls abgibt, gilt:

$$\mu_{c(Li)} = \mu_{c(Li^+)} + \mu_{c(e^-)} \quad (2.6)$$

Für Zellspannung muss sowohl die Energie des Elektronentransfers als auch die Energie des Li^+ -Transfers berücksichtigt werden. Für den Elektronentransfer wird der Energieaufwand durch die Austrittsarbeit der Elektronen bestimmt, während für das Li^+ -Ion die Kristallstruktur der Elektroden und der Platz, den das Li dort einnimmt, bestimmend sind. Abb. 2.4. [14] zeigt ein schematisches Energieniveaudiagramm einer Lithium-Zelle bei offener Zellspannung. Um beim Lade- und Entladevorgang eine Oxidation oder Reduktion des Elektrolyts zu verhindern, müssen die Redox-Energie der Kathode (E_c) und der Anode

(E_a) in der Bandlücke des Elektrolyten (E_g) liegen. Daraus ergibt sich, dass der Elektrolyt die maximale Zellspannung in einem Batterieaufbau limitieren kann.

$$e \cdot V_{OC} = \mu_{c(Li)} - \mu_{a(Li)} < E_g \quad (2.7)$$

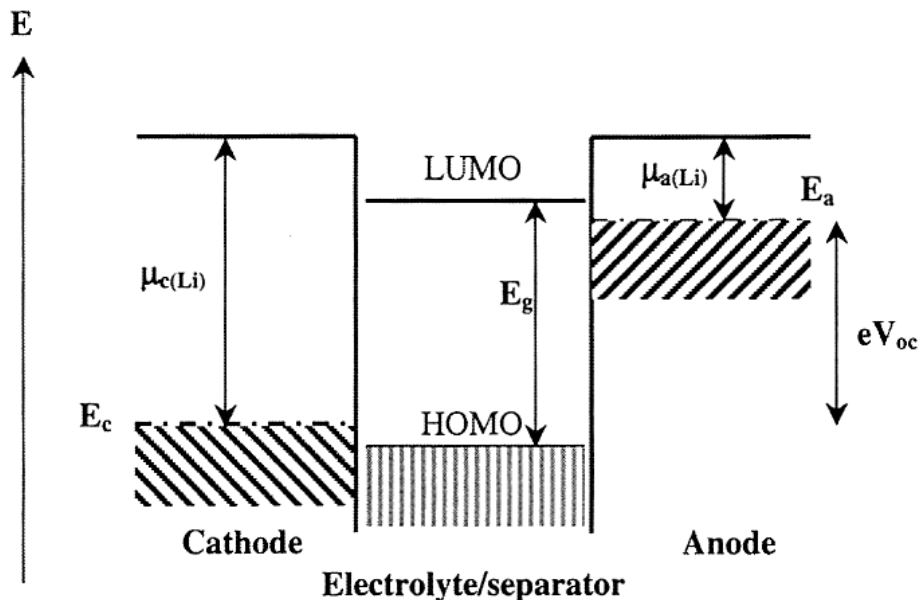


Abb. 2.4: Schematisches Energieniveaudiagramm einer Lithium-Zelle bei offener Zellspannung. HOMO und LUMO bezeichnen hier das höchste besetzte Orbital bzw. das niedrigste unbesetzte Orbital des Elektrolyten.[14]

2.3.3 Anforderungen an das Elektrodenmaterial

Aus den vorangegangenen Beschreibungen von Aufbau, Funktionsweise und Zellspannung in Interkalationsbatterien lassen sich nun Anforderungen an das Elektrodenmaterial ableiten.[14] Wie schon erwähnt ergibt sich aus dem Produkt aus Zellspannung und Kapazität die Energiedichte der Batterie

Um die Zellspannung zu maximieren, ist ein möglichst hohes chemisches Potential der Anode und ein möglichst niedriges chemisches Potential der Kathode bezogen auf das eingelagerte Lithium nötig.

Die Kapazität hängt davon ab wie viel Li in das Wirtsgitter reversibel ein- und ausgelagert werden kann. So ist z.B. die Kapazität von LiCoO_2 auf 130 mAh/g beschränkt, da nur bei 0,5 Lithium pro Formeleinheit eine Reversibilität der Ein- und Auslagerung gegeben ist.

Die Ein- und Auslagerung sollte sich möglichst wenig auf die Kristallstruktur des Wirtsgitters auswirken, um eine hohe Zyklenstabilität zu gewährleisten.

Daher sind die Schichtgitter, wie sie die Oxide der Übergangsmetalle bilden (M_yO_x) so gut geeignet. Die Kristallstrukturen von NaV_2O_5 und $LiCoO_2$ werden detailliert in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben.

Das Wirtsgitter sollte sowohl eine gute elektronische Leitfähigkeit als auch eine gute Li-Ionenleitfähigkeit besitzen, um Polarisationsverluste während des Lade- und Entladevorgangs zu vermeiden.

Das verwendete Elektrodenmaterial muss bei jeder Lithiumkonzentration x während des Ein- und Auslagerungsprozesses chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten sein.

Daraus folgt auch, dass die Redox-Energie der Kathode und Anode bei jeder Lithiumkonzentration x in der Bandlücke des Elektrolyten (E_g) liegen muss.

Für die kommerzielle Anwendung kommen noch Faktoren wie Preis, Umweltverträglichkeit und Gewicht hinzu.

3 Methoden

In diesem Kapitel sollen die für die vorliegende Dissertation verwendeten theoretischen und experimentellen Methoden grundlegend erläutert werden. Abschnitt 3.1 beschreibt die Bandstrukturechnungen, insbesondere die Dichtefunktional Methode. In Abschnitt 3.2 werden die Photoelektronenspektroskopie (PES) sowie die resonante Photoemission (ResPES) behandelt.

3.1 Bandstrukturechnungen

3.1.1 Allgemeine Grundlagen der Quantenmechanik

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen, auf denen die Bandstrukturechnungen beruhen, kurz vorgestellt werden.

Die elektronischen Eigenschaften eines Vielelektronensystems mit N miteinander wechselwirkenden Elektronen werden durch eine komplizierte N -Teilchen-Wellenfunktion $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ beschrieben, die die Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung darstellt.

$$\hat{H}\Psi_k = (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}})\Psi_k = E_k \Psi_k, (k = 0, 1, \dots) \quad (3.1)$$

Hier ist E_k die Energie im k -ten Zustand, \hat{H} ist der Hamilton-Operator, der sich wie folgt aufteilen lässt:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (3.2)$$

ist der Operator der kinetischen Energie.

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N V(\hat{r}_i) \quad (3.3)$$

der Wechselwirkungsoperator jedes Elektrons i mit dem äußeren Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, hier dem von den Atomkernen erzeugten Coulombpotential.

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|} \quad (3.4)$$

ist der Operator der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen.

Da sich Gleichung 3.1 nur für $N = 1$ analytisch lösen lässt, sind für Vielelektronensysteme Näherungen notwendig.

Bei der 1927 von Born und Oppenheimer [15] eingeführten Born-Oppenheimer-Näherung geht man davon aus, dass die Bewegung von Elektronen und Kernen aufgrund des großen Massenunterschieds in unterschiedlichen Zeitfenstern ablaufen und man daher die Bewegung der Elektronen separat als unabhängige Bewegung im Potential der stationären Kerne betrachten kann.

In der Hartree-Fock-Näherung [16, 17] ersetzt man die analytisch nicht lösbare N -Elektronen Wellenfunktion Ψ_0 aus Gleichung 3.1 durch ein antisymmetrisches Produkt, die Slater-Determinante Φ^{SD} , aus N Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $\phi_i(r_i)$:

$$\Psi_0 \approx \Phi^{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

Mit diesem Ansatz erhält man Ein-Elektronendifferentialgleichungen für die Funktionen $\phi_i(\mathbf{r})$, die Hartree-Fock-Gleichung:

$$\hat{H}^{HF} \Phi^{SD} = E_0^{SD} \Phi^{SD} = \sum_i^N \hat{h}_i^{HF} \Phi^{SD} = \sum_i^N \varepsilon_i \Phi^{SD} \quad (3.7)$$

Der Ein-Elektronen Hartree-Fock Operator \hat{h}_i^{HF} für ein Elektron i setzt sich analog Gleichung 3.1 wie folgt zusammen:

$$\hat{h}^{HF} = \hat{t} + \hat{v}_{ext} + \hat{J} + \hat{K}^{HF} \quad (3.8)$$

wobei \hat{t} und \hat{v}_{ext} den Operatoren der kinetischen Energie und der potentiellen Energie der Elektron-Kern Anziehung entsprechen. \hat{J} ist der lokale Coulomb-Operator, der für zwei Teilchen durch ihren Abstand bestimmt ist.

Für ein System mit zwei wechselwirkenden Elektronen gilt:

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) = \int |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (3.9)$$

\hat{K}^{HF} ist der nicht lokale Austauschoperator des effektiven Hartree-Fock Potentials \hat{V}^{HF} , der die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der Hartree-Fock Näherung in Form eines gemittelten abstoßenden Potentials, dass das Elektron i durch übrigen N-1 Elektronen erfahren, beschreibt.

In einem System mit zwei wechselwirkenden Elektronen ist \hat{K}^{HF} definiert als:

$$\hat{K}_j^{HF}(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1) = \int \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_j(\mathbf{r}_1) \quad (3.10)$$

Die Slater-Determinante in der Hartree-Fock-Näherung ist die exakte Wellenfunktion von N nicht wechselwirkenden Teilchens, die sich im Feld des effektiven Potentials \hat{V}^{HF} bewegen.

Der Fehler, den die Hartree-Fock-Näherung verglichen mit der Energie bestimmt durch eine exakte Grundzustandswellenfunktion macht, nennt man Korrelationsenergie E_C .

Eine detaillierte Beschreibung und Herleitung der Hartree-Fock-Näherung und auch der im folgenden beschriebenen Dichtefunktionaltheorie findet man z.B. in Koch und Holthausens „A Chemist's Guide to Density Functional Theory“.[18]

3.1.2 Das Bloch Theorem

Durch die periodische Anordnung der Atome im idealen Festkörper ergibt sich auch eine Periodizität im Potential und in der Elektronendichte. Für die Wellenfunktion gilt das Bloch-Theorem [19]:

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

wobei $u_{nk}(\mathbf{r})$ gitterperiodisch ist.

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (3.12)$$

mit \mathbf{T} als Translationsvektor des periodischen Gitters.

Die Quantenzustände werden dann an Stelle von der Quantenzahl i durch den Wellenvektor \mathbf{k} und dem Bandindex n beschrieben.

Daher lässt sich bei Kenntnis von $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ in einer Elementarzelle die Wellenfunktion vollständig angeben. Der Wellenvektor \mathbf{k} hat die Dimension einer reziproken Länge und lässt sich als Linearkombination der reziproken primitiven Gittervektoren darstellen. Die Energie ist periodisch in \mathbf{k} und durch die Angabe der \mathbf{k} -Vektoren innerhalb einer reziproken Elementarzelle, der sogenannten ersten Brillouinzone, vollständig festgelegt. Für die Rechnungen reicht es also aus, sich lediglich auf die entsprechenden Wellenvektoren der ersten Brillouinzone zu beschränken.

3.1.3 Dichtefunktionaltheorie

Die theoretischen *ab initio* Berechnungen in dieser Arbeit basieren auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT), die sich als Methode der Wahl für quantitative Vorhersagen elektronischer und struktureller Eigenschaften in Festkörperphysik und Festkörperchemie etabliert hat.

Von Hohenberg und Kohn [20] wurden für die Grundlagen der DFT folgende Theoreme formuliert:

Theorem 1: Die Gesamtenergie E eines Systems ist ein eindeutiges Funktional der Dichte $\rho(\mathbf{r})$: $E[\rho(\mathbf{r})]$.

Theorem 2: Das Funktional $E[\rho(\mathbf{r})]$ hat einen minimalen Wert $E_0[\rho(\mathbf{r})]$, wenn $\rho(\mathbf{r})$ die Grundzustandsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ ist. Daher kann man $\rho_0(\mathbf{r})$, und damit auch $E_0[\rho(\mathbf{r})]$, über eine Variationsrechnung erhalten.

Da das Funktional der Dichte selbst jedoch unbekannt ist, spaltet man es in bekannte Funktionale und einen hoffentlich kleinen unbekannten "Restbeitrag" auf, der mittels genäherter Funktionale beschrieben wird. Die von Hohenberg und Kohn formulierte und heute gebräuchliche Aufteilung lautet

$$E_0 \leq E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.13)$$

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$ ist die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen, $U[\rho(\mathbf{r})]$ beschreibt die klassischen elektrostatischen Kern-Kern, Kern-Elektron- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen.

Der Austauschkorrelationsterm $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ beinhaltet alle nichtklassischen Beiträge der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, also Elektronenaustausch und Elektronenkorrelation.

Außerdem umfasst $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ die Korrektur der kinetischen Energie wechselwirkender Elektronen sowie Korrektur der Selbstwechselwirkung im klassischen Coulomb-Term.

Die oben beschriebenen Gleichungen und die bei deren Ableitung gemachten Annahmen sind exakt. Die Schwierigkeit bei der Anwendung der Dichtefunktionaltheorie begründet sich darin, dass das Funktional des Austauschkorrelationspotentials $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ unbekannt ist und auch keine Verfahren zu dessen Erzeugung existieren. Hohenberg und Kohn lieferten somit lediglich einen prinzipiellen Beweis für diese Theorie. Ein auf quantenmechanische Rechnungen anwendbarer Ansatz wurde jedoch erst ein Jahr später von Kohn und Sham veröffentlicht.

Der Beitrag T_0 führt zu einem Orbitalansatz für die Elektronendichte, so dass diese in der Form

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.14)$$

aus Einteilchenwellenfunktionen (Kohn-Sham-Orbitalen) $\Phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ aufgebaut wird. Für die Terme in Gleichung (3.13) ergeben sich somit folgende Ausdrücke:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \Phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) (-\nabla^2) \Phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} U[\rho(\mathbf{r})] = & 2 \sum_{i=1}^N \int \Phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \sum_A \frac{-Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \Phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{[\Phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})]^2 [\Phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}')]^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int [\Phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})]^2 \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

Für ε_{xc} gibt es verschiedene Ansätze, deren Gemeinsamkeit darin besteht, dass sie allein eine Funktion der Dichte sind.

3.1.4 Das Austauschkorrelationpotential

LDA

Kohn und Sham schlagen für die Approximation des Austauschkorrelationspotentials die Lokale Dichtenäherung (LDA, *local density approximation*) vor.[21] An jedem Ort \mathbf{r} , also lokal, betrachtet man die Austauschkorrelationsenergie eines Elektrons $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))$ in einem homogenen Elektronengas mit der Dichte $\rho(\mathbf{r})$. Die Energie pro Teilchen wird mit der Wahrscheinlichkeit $\rho(\mathbf{r})$ ein Elektron am Ort \mathbf{r} zu finden gewichtet. Daraus ergibt sich dann:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

Die Austauschkorrelationsenergie lässt sich in einen Austausch- und einen Korrelationsteil aufspalten:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (3.19)$$

Der Austauschanteil ε_x wurde in den 1920er Jahren von Bloch und Dirac hergeleitet:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3 \cdot \rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (3.20)$$

Für den Korrelationsteil ε_c ist kein expliziter Ausdruck bekannt, es existieren aber numerische Ansätze zur Beschreibung des homogenen Elektronengases, wie die Quanten-Monte-Carlo Simulationen von Ceperly und Alder.[22]

Die lokale Dichtenäherung zeigt einige Schwächen bei der Vorhersage bestimmter physikalischer Größen. Die LDA neigt dazu, die chemische Bindung zu überschätzen (*overbinding*). Außerdem ist bekannt, dass die LDA die Bandlücken in Halbleitern um ca. 40% unterschätzt[23]. Gerade bei den *d*-Elektronen der Übergangsmetalle ist dieses Problem von besonderer Bedeutung. So kann es vorkommen, dass im Extremfall die Rechnung ein metallisches Verhalten vorhersagt obwohl experimentell halbleitende Eigenschaften bestimmt werden.

GGA

Eine Verbesserung des LDA-Potentials wurde durch die Einführung der Gradientenkorrektur (GGA, *generalized gradient approximation*) erreicht, bei der zusätzlich der Gradient der Elektronendichte im Austausch-Korrelationsterm berücksichtigt wird.

Es hat sich gezeigt, dass die GGA bessere Ergebnisse bei der Beschreibung vieler physikalischer Eigenschaften, wie der Gesamtenergie und der Ionisierungsenergie. Besonders die Beschreibung der chemischen Bindung, wie zum Beispiel die Vorhersage von Bindungslängen in schwach gebundenen Systemen und Kohäsionsenergien erfolgt bei der GGA genauer[24, 25].

Bei der Vorhersage von Bandlücken zeigt die GGA die gleichen Schwächen wie die LDA.

Es gibt unterschiedliche Ansätze das Bandlücken-Problem zu lösen. Die in dieser Arbeit verwendeten Ansätze sind die Verwendung des LDA + U - oder GGA + U -Funktional und des Hybridfunktionals B3LYP, die im Folgenden erläutert werden.

LDA/GGA + U

Besonders für Systeme mit stark korrelierten f- oder d-Elektronen, also auch für die in dieser Arbeit betrachteten Vanadium- und Kobaltoxide, eignet sich die Einführung eines Hubbard-ähnlichen U -Parameters. [26-29] Bei orbitalunabhängigen LDA-oder GGA-Potentialen werden die halbgefüllten d-Schalen der Übergangsmetalloxide als teilweise gefüllte d-Bänder mit Metallcharakter mit delokalisierten Elektronen beschrieben. Im LDA+ U -Funktional wird orbitalabhängig für diese Elektronen ein frequenzunabhängiges nicht lokales abgeschirmtes Coulombpotential eingeführt. U und J sind in der Methode abgeschirmte Coulomb- und Austauschkorrelations-Parameter. Während die s- und p-Elektronen weiterhin durch das LDA-Potential beschrieben werden, beschreibt man die Coulomb d-d-Wechselwirkung mit dem U -Parameter analog eines Mean-Field-(Hartree-Fock-)Ansatzes:

$$E_{d-d} = \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (3.21)$$

n_i, n_j sind die Besetzungszahlen der d -Zustände.

Für N d-Elektronen ergibt sich in der LDA die Energie der d-d-Wechselwirkung zu

$$E_{d-d}^{LDA} = \frac{1}{2}UN(N-1) \quad (3.22)$$

Dieser Betrag wird nun von der LDA-Energie abgezogen und der Ausdruck aus Gl.3.19 addiert.

$$E^{\text{LDA}+U} = E^{\text{LDA}} - \frac{1}{2}UN(N-1) + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (3.23)$$

Leitet man Gl.3.19 nach den Besetzungszahlen n_i ab, erhält man die Orbitalenergien

$$\varepsilon_i^{\text{LDA}+U} = \varepsilon_i^{\text{LDA}} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (3.24)$$

Das heißt, dass die LDA-Orbitalenergien auf die der U Parameter wirkt für $n_i = 1$, also ein besetztes Orbital um $-U / 2$ in seiner Energie abgesenkt wird, während für $n_i = 0$, also ein unbesetztes Orbital um $U / 2$ in seiner Energie erhöht wird. Dadurch wird also ein oberes und unteres Hubbard-Band mit einem Energieunterschied von U erzeugt und somit eine größere Bandlücke zur Folge hat. Die Summe der Verschiebungen aller N besetzten Orbitale beträgt $-\frac{1}{2}UN$ und kann als Korrektur der Selbstwechselwirkung gesehen werden.

In dieser Arbeit wird die vereinfachte LDA- und GGA + U -Methode nach Dudarev eingesetzt, bei der die Parameter U und J und zu einem effektiven U_{eff} zusammengefasst werden.[28]

$$U_{\text{eff}} = U - J \quad (3.25)$$

Auch wenn es Ansätze gibt den U -Parameter mit einem störungstheoretischen Ansatz zu berechnen, wie beispielsweise von Zhou *et al.* beschrieben[30], ist es üblich U als Anpassparameter zu verwenden, um die Ergebnisse einer Rechnung an experimentelle Befunde wie magnetische Momente oder, wie auch in dieser Arbeit, an die Bandlücke anzugleichen.

Hybridfunktionale

Eine weitere Möglichkeit, die Defizite des LDA- und GGA-Funktionalen zu verbessern, besteht in der Verwendung eines Hybridfunktionalen. In einem Hybridfunktional wird zu anderen Austauschkorrelationsfunktionalen ein Anteil Hartree-Fock Austausch $E_{\text{xc}}^{\text{HF}}$ beigemischt (hybridisiert), der ja wie oben beschrieben exakt ist. In dieser Arbeit wird das B3LYP Funktional von Becke verwendet.[31] Hierbei handelt es sich um Beckes

Austauschfunktional mit 3 semiempirischen Parametern a_0 , a_x und a_c die durch weit reichende Anpassungen an experimentelle Ergebnisse ermittelt wurden.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{\text{exact}} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} \quad (3.26)$$

Die empirisch ermittelten Parameter sind $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ und $a_c = 0,81$.

ΔE_x^{B88} entspricht Becke's 1988 Gradientenkorrektur für den Austausch [32] und ΔE_c^{LYP} die Gradientenkorrektur von Lee, Yang und Parr (LYP) für die Korrelation.[33]

Die erfolgreiche Anwendung von Hybridfunktionalen mit exaktem Austausch mit gegenüber einem reinen GGA-Funktional deutlich besseren Ergebnissen für die Bandlücke, Fermienergie, Atomisierungswärme und des magnetischen Moments findet sich in einer Arbeit von Bredow *et al.*[34]

3.1.5 Rechenverfahren

Bei der Beschreibung der Rechenverfahren beschränke ich mich auf quantenmechanische Ansätze, die auf der DFT beruhen. Unabhängig vom verwendeten Austauschkorrelationsfunktional gibt es unterschiedliche Methoden, um die Einteilchenwellenfunktionen mit Basisfunktionen anzunähern, die man in zwei Gruppen unterteilen kann.

1. Feste energieunabhängige Basisfunktionen

In der ersten Gruppe kommen feste energieunabhängige Basisfunktionen zum Einsatz. Die am häufigsten verwendeten sind: ebene Wellen (PW, *plane wave*), Gaussfunktionen (GTO, *Gaussian-type orbitals*) und Slaterfunktionen (STO, *Slater-type orbitals*).[18, 35] Bei dieser Art von Basisfunktionen hat man den Vorteil, dass die Lösung der Differentialgleichungssysteme auf die Lösung linearer Eigenwertprobleme reduziert wird.

2. Energie- und potentialabhängige Basisfunktionen (Partialwellenmethode)

Bei der Partialwellenmethode verwendet man energie- und potentialabhängige Basisfunktionen. Beispiele sind die APW-Methode (*Augmented Plane Waves*)[36-38], die

Korringa-Kohn-Rostoker-Methode (KKR)[39, 40] oder die Zellenmethode nach Wigner-Seitz.[41]. Die Basissätze stellen ein dynamisches System dar, das dem jeweiligen Potential optimal angepaßt ist. Auch für die Partialwellenmethode wurden linearisierte Verfahren entwickelt, dies sind die LMTO-Methode (*Linear Muffin Tin Orbitals*)[42-44] und die LAPW-Methode (*Linear Augmented Plane Waves*)[42, 45], die die Vorteile der beiden Gruppen verbindet.

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Programmpakete vorgestellt:

1. VASP

Mit dem Programmpaket VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) können quantenmechanische und molekulardynamische (MD) *ab initio* Simulationen durchgeführt werden.[46-49]. Zur Anwendung kommen Pseudopotentiale oder die PAW (*Projector-Augmented Waves*)-Methode [50, 51] und ein Basissatz bestehend aus ebenen Wellen.

Der Vorteil bei der Verwendung der PAW-Methode zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Ionenrümpfen und Elektronen ist, dass hier die Basisfunktionen die Valenzwellenfunktionen und auch die Knoten im Ionenrumpf richtig beschrieben werden.[52] Daher kommt in dieser Arbeit auch nur die PAW-Methode und keine Pseudopotentiale zum Einsatz.

VASP bietet die Möglichkeit eine vorgegebene Struktur anhand der berechneten auf die Ionen/Atome wirkenden Kräfte in den Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Hierfür werden vor jedem molekular-dynamischen Schritt der momentane elektronische Grundzustand und die auf die Ionen/Atome wirkenden Kräfte berechnet. Im nächsten Schritt werden je nach Vorgabe die Atompositionen und/oder Gitterkonstanten variiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis die Kräfte kleiner als ein gewähltes Abbruchkriterium, typischerweise 0,02 eV/Å, sind.

Für diese Arbeit wurde Programmversion 4.6 mit dem Austausch-Korrelationspotential von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) verwendet.[53]

Der Energiegrenzwert für den PAW Basissatz lag bei 600 eV und es wurde ein „*k-spacing*“ von höchstens 0.4 1/Å verwendet.

Die für die Rechnungen verwendeten Valenzelektronenkonfigurationen der unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten Atomsorten sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tab. 3.1: Für die PAW verwendeten Valenzelektronenkonfigurationen

Element	Valenzelektronen- konfiguration	Anzahl der Valenzelektronen
V	$3p^6 3d^4 4s^2$	11
Li	$1s^2 2s^1$	3
Co	$3d^7 4s^2$	9
O	$2s^2 2p^4$	6

Die Implementierung des U-Parameters in das Programmpaket VASP durch Rohrbach, Kresse und Hafner ist in [54] beschrieben.

2. CRYSTAL06

Das Programmpaket CRYSTAL06 führt *ab initio* Rechnung der Grundzustandsenergie, Energiegradienten und elektronischen Wellenfunktionen und Eigenschaften von periodischen Systemen durch.[55]

Dabei können Hartree-Fock-, DFT und Hybridfunktionale, wie B3LYP verwendet werden.

CRYSTAL06 basiert auf der Kristallorbital-Methode, die eine Erweiterung der LCAO-Methode (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) ist. Das heißt, dass jedes Kristallorbital (CO) als Linearkombination von Blochfunktionen (BF) in Form von Atomorbitalen (AO), also lokalen, atomzentrierten Funktionen entwickelt wird.

Die AOs wiederum werden durch Linearkombinationen an atomzentrierten Gaussfunktionen (GTO, *Gaussian Type Orbitals*) beschrieben, deren Exponenten und Koeffizienten im Input festgelegt werden. Eine weiterführende Beschreibung gibt das CRYSTAL06 Nutzerhandbuch.[55]

CRYSTAL wurde ursprünglich als Hartree-Fock-Programm konzipiert und zeigt daher auch eine sehr gute Performance bei den im Vergleich zu reinen DFT-Rechnungen deutlich rechenintensiveren Hybridfunctionalen mit anteiligem Hartree-Fock Austausch. Wie VASP bietet auch CRYSTAL06 die Möglichkeit eine gegebene Struktur in die Gleichgewichtsstruktur zu relaxieren.

Wie bei VASP wurde auch für die CRYSTAL06 Rechnungen ein „*k-spacing*“ von höchstens 0.4 1/\AA verwendet.

Die verwendeten Basissätze für die Atome sind in Tab. 3.2 gelistet:

Tab. 3.2: In Crystal06 verwendete Basissätze

Element	Basissatz
Li	Li-6-111G*[56]
Co	Co-86-411d41G[57]
O	O-8-411G*[58]

3.1.6 Berechnung von partiellen Zustandsdichten

Von den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der DFT steht bei dieser Arbeit die Berechnung von partiellen Zustandsdichten (PDOS, *Partial Density of States*) im Vordergrund, da diese direkt mit den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie verglichen werden können. Die Aufteilung der Gesamtzustandsdichte $N(E)$ in ihre atomaren $n_v(E)$, Bahndrehimpuls oder Spin-Anteile $n_{v,l,m_l}(E)$ ist eine wichtige Möglichkeit der quantenmechanischen Analyse von Partialladungen, Ladungsübertrag oder Bindungscharakter in Festkörpern.

$$n_v(E) = \sum_{l,m_l} n_{v,l,m_l}(E) \quad (3.27)$$

VASP projiziert hierbei die Wellenfunktionen auf Kugelfunktionen l, m_l innerhalb der Wigner-Seitz Radien R_v um jedes Atom/Ion v .

In CRYSTAL06 werden $n_v(E)$ durch Projizieren der Wellenfunktionen auf die am Atom/Ion v zentrierten Basisfunktionen berechnet (Mulliken Analyse).

Daher sind die Werte für $n_v(E)$ im Fall von CRYSTAL06 von den gewählten Basisfunktionen, im Fall von VASP von den gewählten Wigner-Seitz Radien R_v abhängig. Für den Vergleich mit den Experimenten der Photoelektronenspektroskopie ist es daher notwendig die Aufteilung der Zustandsdichte zu standardisieren. An den Ergebnissen von $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Na}$, siehe Kapitel 4, wird gezeigt werden, dass die Bader Analyse[59] unter Verwendung des Algorithmus von Henkelmann *et al.*[60] hierfür hervorragend geeignet ist.

Die Bader-Analyse

Die Bader-Analyse wurde ursprünglich entwickelt, um Atome in Molekülen zu beschreiben (AIM, *Atoms In Molecules*).

Sie ist eine topologische Analyse der Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$, das heißt eine Analyse des Gradienten $\nabla\rho(\mathbf{r})$ und der Laplacefunktion $\Delta\rho(\mathbf{r})$ der Dichte. Im Folgenden wird beschrieben, wie man die Bader-Analyse zur Bestimmung der Partialladung an den Atomen nutzen kann. Mit Hilfe der Hesse-Matrix lassen sich kritische Punkte (CP), wie zum Beispiel lokale Minima und Maxima einer dreidimensionalen Funktion, bestimmen:

$$\mathbf{H}(r) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Ein kritischer Punkt wird über den Rang ω und die algebraische Summe der Vorzeichen σ dieser Matrix charakterisiert, es ergibt sich $(\omega, \sigma)\text{CP}$. Für diese Arbeit sind folgende zwei CPs relevant:

1. (3,-3)CP (Nicht-) Nuklearer Attraktor (N)NA

Alle drei Krümmungen sind negativ, es handelt sich also um ein lokales Maximum der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$, das fast immer die Lage eines Atomkerns beschreibt. Nur in seltenen Fällen, wie zum Beispiel in Li-Clustern, finden sich auch Nicht-Nukleare Attraktoren.[61]

2. (3,-1)CP bindungskritischer Punkt BCP

Entlang einer Bindung durchläuft die Elektronendichte ein Minimum, in den beiden Richtungen senkrecht dazu ein Maximum. Daher bestimmen zwei negative und eine positive Krümmung den bindungskritischen Punkt.

Die Lage der Atome ist also durch die Nuklearen Attraktoren festgelegt. Das dem Atom zugehörige Volumen definiert man nun über Raumbereiche, die durch interatomare Grenzflächen, die „zero flux“ Flächen getrennt sind. Diese Grenzflächen werden durch Trajektorien, die an einem bindungskritischen Punkt BCP enden definiert. Für alle Punkte auf dieser Oberfläche gilt, dass der Normalenvektor $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ senkrecht zum Gradientenvektor $\nabla\rho(\mathbf{r})$ steht:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.29)$$

Durch die Integration der Elektronendichte über diese Atombereiche, lässt sich die Partialladung des Atoms bestimmen.

Die mit VASP und CRYSTAL06 berechneten partiellen Zustandsdichten $n_v(E)$ wurden dann auf die Bader-Atomladungen $q_{B,v}$ normiert.

Für den ebenen Wellen Formalismus (VASP) wurden die Wigner-Seitz (WS) Radien R_v so gewählt, dass bis zur Fermienergie E_F aufintegrierte Ladung

$$q_{WS,v} = \int_{-\infty}^{E_F} n_v(E) dE, \quad (3.30)$$

den Baderladungen $q_{B,v}$ entsprach.

Für die LCAOs (CRYSTAL06) wurden die partiellen Zustandsdichten $n_v(E)$ so renormiert, dass die berechneten Mulliken Ladungen

$$q_{LCAO,v} = \int_{-\infty}^{E_F} n_v(E) dE \quad (3.31)$$

gleich den Baderladungen sind.

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine häufig verwendete Methode zur Untersuchung der Elektronenstruktur und chemischen Zusammensetzung von Atomen, Molekülen und Festkörpern. Im Folgenden sollen nur die Grundlagen geschildert werden, eine tiefer gehende Beschreibung findet sich in der Fachliteratur.[62-64]

Das Phänomen der Photoemission wurde 1887 von Hertz[65] erstmals systematisch untersucht und konnte von Einstein 1905 als Quanteneffekt des Lichts, dem „äußeren photoelektrischen Effekt“ erklärt werden.[66]

Den schematischen Aufbau eines PES-Experiments zeigt Abb. 3.1. Ein Photon der Energie $h\nu$ trifft auf die Oberfläche der Probe und regt ein Elektron an. Bei ausreichender Energie, wird das Elektron als Photoelektron mit einer kinetischen Energie E_{kin} emittiert. Im Analysator werden die Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie sortiert, bevor sie detektiert werden.

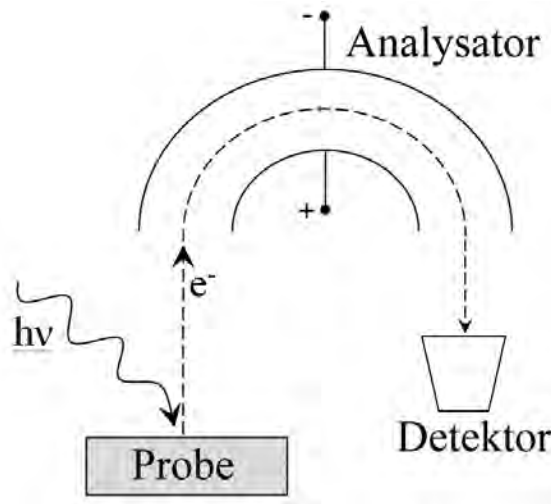


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines PES-Experiments

3.2.1 Physikalische Grundlagen

Die Photoemission in einem Vielteilchensystem, wie dem Festkörper, lässt sich quantenmechanisch korrekt nur in einem Ein-Schritt-Modell durch Betrachtung des Anfangs- und Endzustands beschreiben. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird in dieser Arbeit das von Berglund und Spicer vorgeschlagene Drei-Schritt-Modell für die Photoemission vorgestellt, in dem Anregung, Transport des Photoelektrons durch den Festkörper und der anschließende Austritt in das Vakuum als drei getrennte Prozesse beschrieben werden. Eine

schematische Darstellung des Photoeffekts für den Fall, dass das Valenzbandmaximum (E_{VBM}) gleich der Fermienergie (E_{F}) ist zeigt Abb. 3.2.[67]

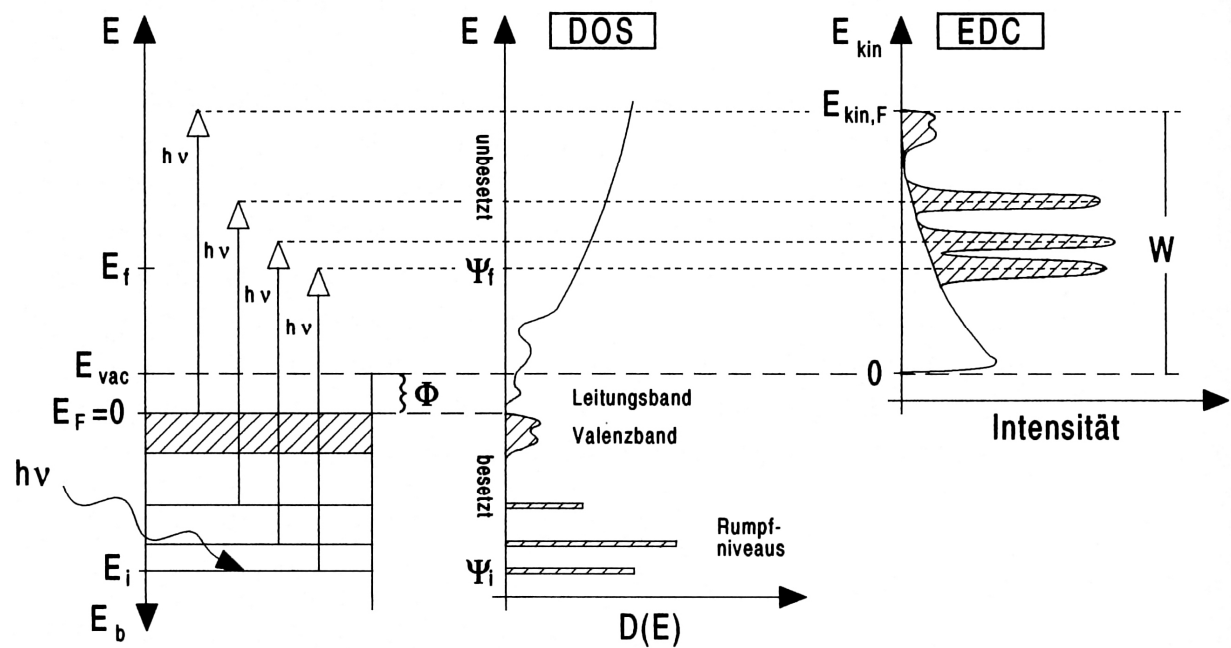


Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines Photoionisationsprozesses und des sich ergebenden Photoelektronenspektrums für $E_{\text{F}} = E_{\text{VBM}}$
 Links: Anregung von Rumpf- und Valenzelektronen durch $h\nu$
 Mitte: entsprechende Zustandsdichte
 Rechts: gemessene Energieverteilungskurve (EDC) der Photoelektronen

Nach dem Drei-Schritt-Modell laufen die folgenden Vorgänge ab:

Anregung

Für die Anregung ergibt sich für ein N -Teilchen-System folgende Energiebilanz:

$$E_i(N) + h\nu = E_f(N-1) + E_{\text{kin}}(e^-) \quad (3.32)$$

$E_i(N)$ (engl.: *initial*) ist die Gesamtenergie des Anfangszustands. Die Absorption eines Photons mit der Energie $h\nu$ versetzt das System in den Endzustand mit der Energie $E_f(N-1)$ (engl.: *final*) für das $N-1$ Teilchensystem und der Energie $E_{\text{kin}}(e^-)$ für das emittierte Photoelektron.

Daraus folgt eine Bindungsenergie von:

$$E_b = E_f(N-1) - E_i(N) \quad (3.33)$$

Mit der „Frozen-Orbital-Approximation“ lässt sich der beschriebene Anregungsprozess im Einteilchenbild annähern. Man geht davon aus, dass die Absorption des Photons auf einer Zeitskala abläuft, die keine Änderung der Energiezustände zulässt.

Angelehnt an das Energieschema in der linken Spalte von Abb. 3.2 ergibt sich für die Bindungsenergie E_b :

$$E_b = E_f - E_i - E_{\text{kin}} - \phi \quad (3.34)$$

wobei

$$E_f - E_i = h \cdot \nu \quad (3.35)$$

ϕ ist die Austrittsarbeit, die als Energiedifferenz des Vakuumniveaus E_{vac} und der Fermienergie E_F definiert ist. Die dargestellten Anfangs- und Endzustände ψ_i und ψ_f sind dabei Einteilchen-Wellenfunktionen, die für den Festkörper durch die in Kapitel 3.1. erläuterten Blochfunktionen beschrieben werden.

Die mittlere Spalte in Abb. 3.2 zeigt die entsprechende DOS. Rechts im Bild sieht man die aus der Messung erhaltene Energieverteilungskurve (engl: *Energie Distribution Curve*) der Photoelektronen, die in erster Näherung die Zustandsdichte der besetzten Zustände widerspiegelt.

Die Anregungswahrscheinlichkeit W_{fi} für ein Photoelektron wird durch „Fermis goldene Regel“ beschrieben,

$$W_{fi} \propto \left| \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_f \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.36)$$

die besagt, dass W_{fi} proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements $\left| \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_f \rangle \right|^2$ für die Photoionisation ist, welches auch als Wirkungsquerschnitt bezeichnet wird. Um der Energieerhaltung zu genügen, muss noch eine δ -Funktion eingefügt werden. In diesem Fall beschreibt der Hamiltonoperator \hat{H} die Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld des eingestrahnten Photons.

Transport durch den Kristall

Die Energieverteilungskurve der Photoelektronen, die beim Transport durch den Kristall keine Energieverluste erleiden, bildet in erster Näherung die Zustandsdichte des Probenmaterials ab. Allerdings können auch Energieverluste durch Streuung an den

Elektronen und Atomrümpfen auftreten. Elastische Streuung führt zur Photoelektronenbeugung, während die inelastische Streuung die Anregung von Phononen, Plasmonen, Inter- und Intrabandübergänge der Valenzelektronen zur Folge hat.

Die inelastisch gestreuten Elektronen erzeugen bei den Photoelektronenspektren einen Untergrund, dessen Korrektur in Abschnitt 3.2.5 beschrieben ist. Die Anzahl der Elektronen, die verlustfrei emittiert werden, ist abhängig von der Weglänge, die durch den Kristall zurückgelegt werden muss. Die mittlere freie Weglänge (MFP) für inelastische Verluste λ ist abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen, der chemischen Struktur des Festkörpers und der Oberflächengeometrie (siehe Abb. 3.3). λ liegt im Bereich von 5-30 Å. Dies entspricht nur ungefähr einem Zehntel der Eindringtiefe der Photonen, so dass die Oberflächenempfindlichkeit der Methode durch die MFP bestimmt ist.

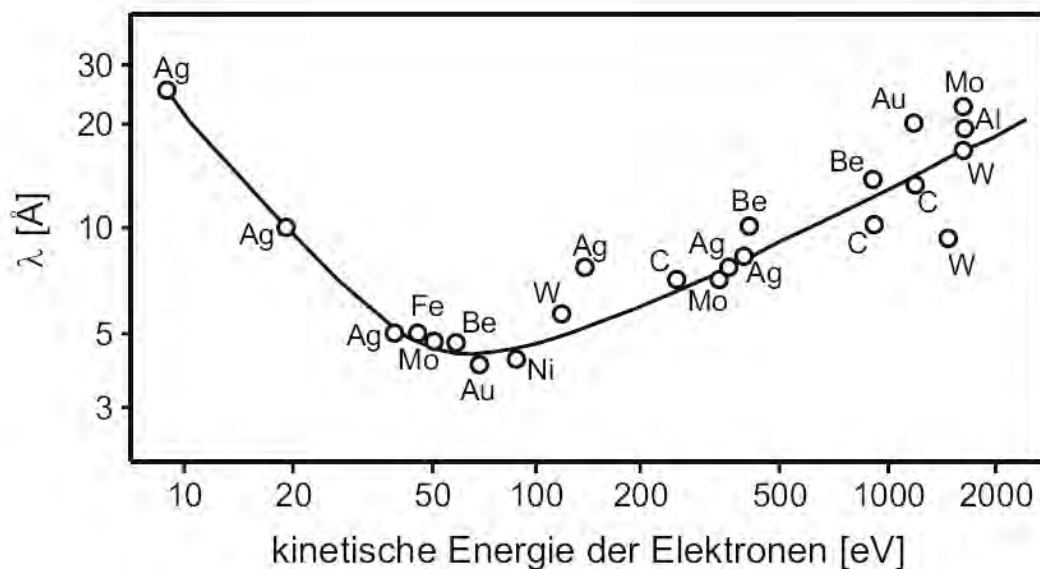


Abb. 3.3: Auftragung der mittleren freien Weglänge λ gegen die kinetische Energie der emittierten Elektronen für unterschiedliche Elemente.

Transmission des Photoelektrons durch die Oberfläche

Die Translationssymmetrie des periodischen Potentials eines Festkörpers wird an der Oberfläche senkrecht zu dieser gebrochen. Es kommt zu einem Potentialsprung durch den die austretenden Elektronen an der Oberfläche zu größeren Emissionswinkeln gebrochen werden.

3.2.2 Resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES)

Die resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES) wurde erstmal von Guillot *et al.* [68] bei der Untersuchung von metallischem Nickel angewandt und hat sich als besonders geeignet zur Bestimmung der Elektronenstruktur von Festkörpern, insbesondere der Interpretation des Valenzbandspektrums, erwiesen.[69] Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich in der Literatur[70, 71], so dass sie hier nur grundlegend vorgestellt wird.

Von resonanter Photoemission spricht man, wenn sich bei einer bestimmten Anregungsenergie zwei Elektronenemissionsprozesse ausgehend von unterschiedlichen Anfangszuständen kohärent überlagern, also in Resonanz treten und in den gleichen Endzustand angeregt werden. Das Prinzip der resonanten Photoemission soll am Beispiel eines 3d-Übergangsmetalls veranschaulicht werden.

Eine schematische Darstellung der Prozesse im Einteilchenbild ist in Abb. 3.4 [67] gezeigt.

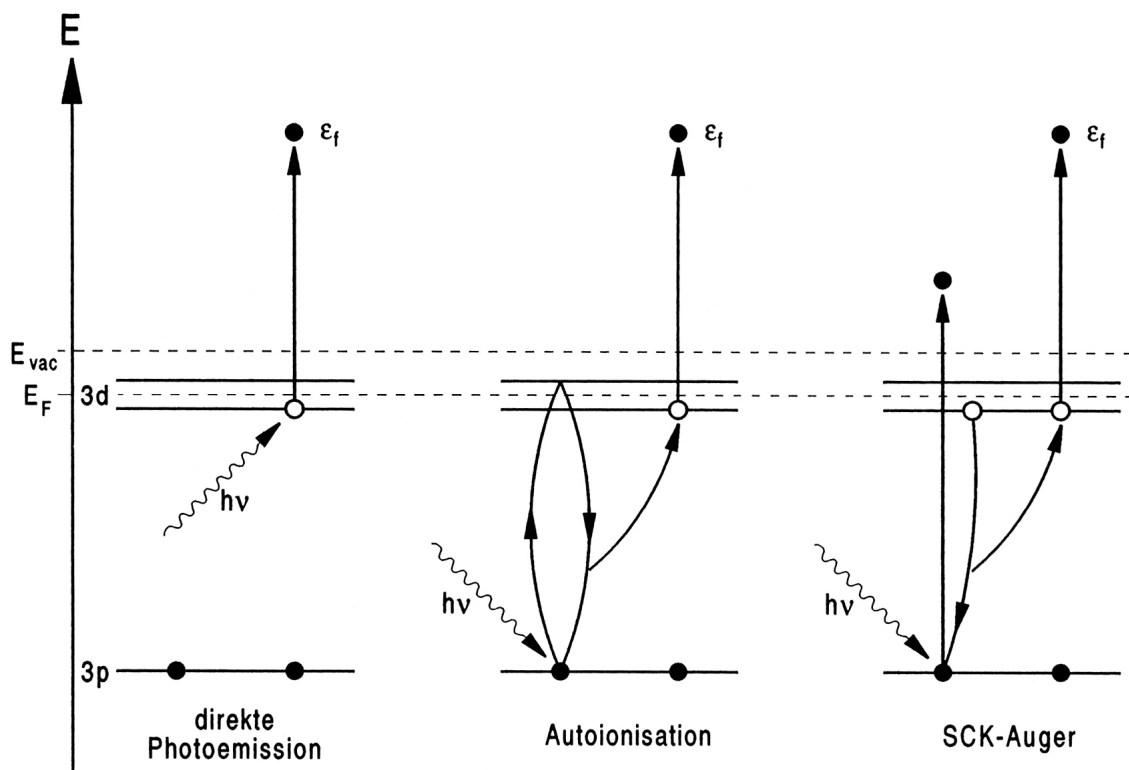


Abb. 3.4: Die Prozesse der resonanten Photoemission im Einteilchenbild. Die direkte Photoemission (links) und die Autoionisation (Mitte) überlagern kohärent. Die SCK-Augeremission (rechts) ist ein nicht kohärenter Konkurrenzprozess.[67]

In diesem konkreten Fall muss, damit es zur Resonanz kommt, die Anregungsenergie so groß sein, dass sie der Energiedifferenz des voll besetzten 3p-Niveaus und einem unbesetzten 3d-Niveau entspricht.

Da es sich bei der resonanten Photoemission um Mehrelektronenprozesse handelt muss man zu einer korrekten Beschreibung das Vielteilchenbild heranziehen. Man kann drei Prozesse unterscheiden, die alle vom gemeinsamen elektronischen Grundzustand $3p^6 3d^n$ ausgehen.

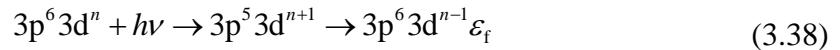
Direkte Photoemission (Abb. 3.4 linke Spalte)

Bei der direkten Photoemission wird durch das eingestrahlte Photon ein Elektron aus dem 3d-Niveau als Photoelektron ε_f in das Ionisationskontinuum angeregt.



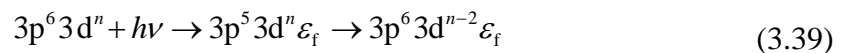
Autoionisation (Abb. 3.4 mittlere Spalte)

Bei der Autoionisation wird ein Elektron aus dem 3p-Niveau in einen unbesetzten 3d-Zustand angeregt. Das entstandene Loch in den 3p-Zuständen wird durch ein 3d-Elektron wieder aufgefüllt, welches seine Energie strahlungslos an ein weiteres 3d-Elektron abgibt und dieses so in das Ionisationskontinuum angeregt.



Super-Coster-Kronig-(SCK)-Auger (Abb. 3.4 rechte Spalte)

Beim Super-Coster-Kronig-(SCK)-Auger-Prozess wird ein Elektron aus dem 3p-Niveau direkt in das Ionisationskontinuum angeregt. Das entstandene Loch in den 3p-Zuständen wird, wie bei der Autoionisation, durch ein 3d-Elektron aufgefüllt und durch Energieübertrag ein weiteres 3d-Elektron als Photoelektron emittiert.



Ein Vergleich der drei Prozesse zeigt, dass die direkte Photoemission und die Autoionisation vom gleichen Grundzustand in den gleichen Endzustand übergehen. Diese Kohärenz hat eine

Interferenz zur Folge, wodurch sich die Einzelamplituden der Photoionisations-Wirkungsquerschnitte σ addieren und das Quadrat dieser Summe proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit ist.

Der SCK-Augerprozess dagegen ist nicht kohärent, so dass dieser nur mit dem Quadrat seiner Einzelamplitude zur Gesamtübergangswahrscheinlichkeit beiträgt und somit nicht zu einer resonanzartigen Änderung des Gesamtwirkungsquerschnittes σ führen kann.

Die Änderung des Wirkungsquerschnittes σ durch die Wechselwirkungen von diskreten Zuständen ($3p^5 3d^{n+1}$) mit Kontinuumszuständen ($3p^6 3d^{n-1} \varepsilon_f$) gleicher Energie E_0 lässt sich im atomaren Bild nach Fano[72] durch ein Fano-Profil beschreiben. Da die Phasenverschiebung zwischen den Einzelprozessen von der eingestrahlten Photonenenergie abhängt kann die auftretende Interferenz sowohl konstruktiv als auch destruktiv sein. Dies kann zu einer Energieverschiebung $E - E_0$ des Resonanzmaximums ($E = h\nu$) und sogar zu einer Antiresonanz führen. Der asymmetrische Verlauf des resultierenden Wirkungsquerschnittes aufgetragen gegen die normierte Energie ε mit

$$\varepsilon = \frac{E - E_0}{\Gamma}, \quad (3.40)$$

ergibt das Fano-Profil, siehe Abb. 3.5:

$$\sigma \propto \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (3.41)$$

Hierbei ist Γ die halbe Halbwertsbreite der Resonanz. Der Asymmetrieparameter q beschreibt die Wechselwirkungen der interferierenden Einzelprozesse und bestimmt die Kurvenform sowie die Lage der Minima und Maxima des Fano-Profiles.

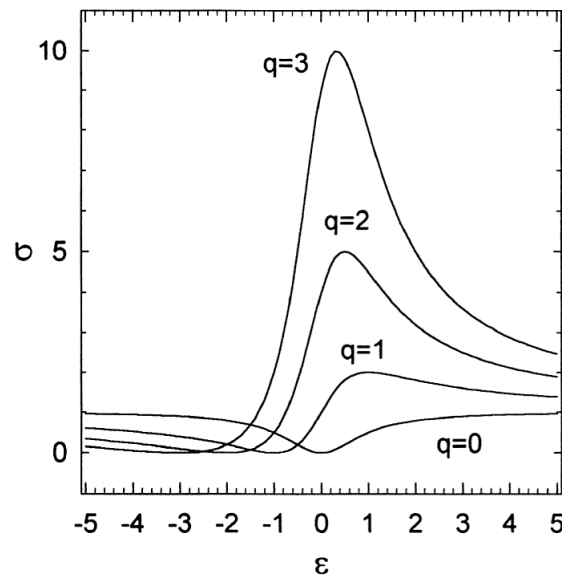


Abb. 3.5: Fano-Profile für unterschiedliche Asymmetrieparameter q

Diese Beschreibung der Resonanz von Photoionisations-Wirkungsquerschnitten im atomaren Bild vernachlässigt natürlich Festkörpereffekte, die zu einer Veränderung des Resonanzprofils führen können, wie von Davis und Feldkamp diskutiert wird.[70, 73, 74] Dies soll hier nicht weiter ausgeführt werden.

3.2.3 Photonenquellen

In der Photoelektronenspektroskopie unterscheidet man zwischen der Anregung mit Röntgenstrahlung (XPS) und UV-Strahlung (UPS)

In dieser Arbeit kam nur die XPS zum Einsatz, so dass auf den Unterschied zur UPS nur kurz eingegangen wird.

UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Zur Erzeugung der UV-Strahlung werden häufig Helium-Gasentladungslampen verwendet, die eine He(I)-Emission bei 21,22 eV und eine He(II)-Emission bei 40,82 eV liefern. In diesem Bereich ist nur eine Ionisation der Valenzzustände zu erreichen und die Austrittstiefe ist auf die obersten Monolagen der Probe beschränkt. Durch die geringe Linienbreite bei der UPS von ≈ 10 meV gegenüber 300 meV bei der XPS wird eine bessere Auflösung erhalten. Zudem zeichnet sich die UPS durch eine höhere Oberflächenempfindlichkeit aus. Dies beides bedingt, dass sich die UPS sehr gut zur Untersuchung der Valenzbänder eignet. Allerdings

können Verunreinigungen der Oberfläche bei dieser Methode zu einer starken Beeinträchtigung führen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Durch die hohe Photonenenergie der Röntgenstrahlung ist bei der XPS eine gleichzeitige Messung von Valenz- und Rumpfstufen möglich. Dabei wird die monochromatisierte $K\alpha$ -Strahlung einer Al- oder Mg-Röntgenanode mit einer Strahlungsenergie von 1486,6 eV bzw. 1253,6 eV verwendet, die eine Linienbreite von etwa 300 meV hat.

Synchrotronstrahlung

Eine weitere Möglichkeit ist die Anregung mit Synchrotronstrahlung, die besondere Vorteile bietet. In einem Synchrotron werden Elektronen stark beschleunigt und durch ein Magnetfeld auf eine Kreisbahn gezwungen. Bei der Beschleunigung der Elektronen geben sie die Synchrotronstrahlung aufgrund des radial relativistischen Effekts tangential zu ihrer Bewegungsrichtung ab, die dann monochromatisiert werden muss. Mit einem Synchrotron lässt sich ein kontinuierliches Lichtspektrum mit einer Energie vom Infraroten bis zu hoch energetischer Röntgenstrahlung erzeugen. Die Strahlung besitzt eine hohe Intensität, ist in der Bahnebene linear polarisiert und hat eine deutlich geringere Linienbreite von etwa 100 meV verglichen mit der Al $K\alpha$ -Strahlung. Für die ResPES-Experimente am Strahlrohr TGM7 des Berliner Synchrotron BESSY II konnten so aus einem kontinuierlichen Spektrum zwischen 20 und 120 eV die Anregungsenergie gewählt werden, siehe auch Abschnitt 3.2.6.

3.2.4 Elektronenenergieanalysator

Im Analysator werden die Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie separiert, so dass sie als Funktion von E_{kin} detektiert werden. Sowohl im DAISY-Mat als auch im BESSY II kommt ein Halbkugelanalysator (*Concentric Hemispherical Analyzer*, CHA) zum Einsatz, siehe Abb. 3.6.[75]

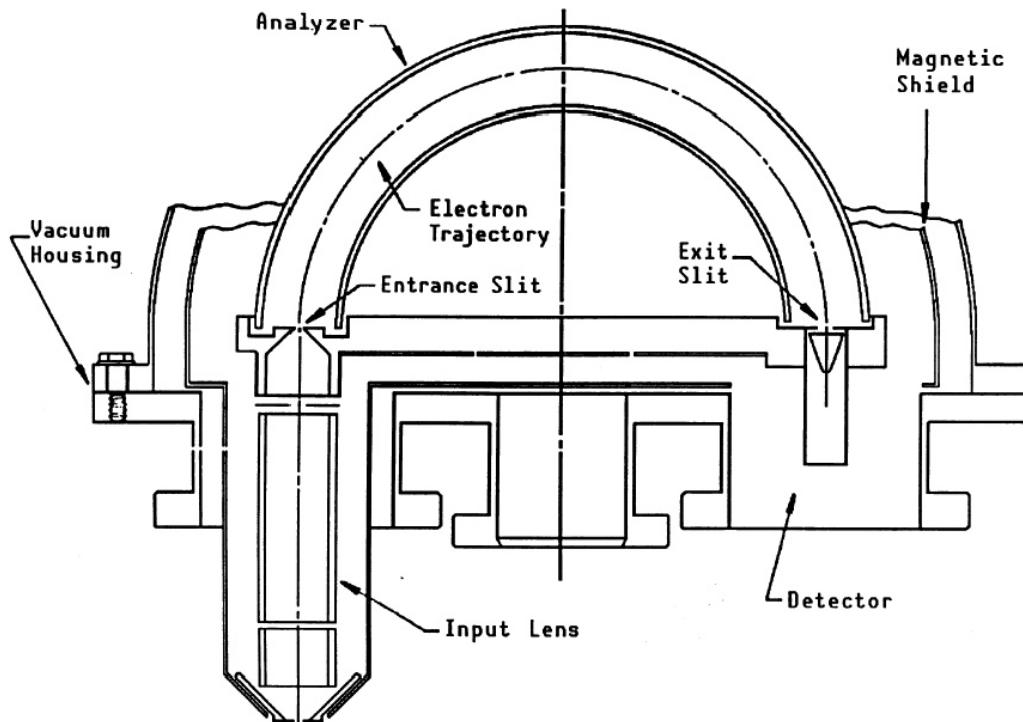


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau eines Halbkugelanalysators (CHA)

Zwischen den beiden Halbkugeln des Analysators wird eine Spannung angelegt, welche die Pass-Energie, also die kinetische Energie, die ein Photoelektron haben muss, um zum Dektektor (Channeltron oder Channelplate) zu gelangen, festlegt.

Es ist möglich den Analysator in unterschiedlichen Messmodi zu betreiben, die kurz erläutert werden sollen.

Constant Retarding Ratio (CRR)

Der für die Augerelektronenspektroskopie eingesetzte CRR-Modus arbeitet mit einem konstanten Verhältnis von Passenergie zu kinetischer Energie der Elektronen.

Constant Pass Energy bzw. Fixed Analyzer Transmission (FAT)

In diesem Modus wird die in Abschnitt 3.1.2. beschriebene Energieverteilungskurve, EDC, erhalten. Der Analysator arbeitet mit konstanter Energieauflösung und den zu detektierenden Energiebereich erhält man durch eine schrittweise Änderung der angelegten Bremsspannung.

Verwendet man Synchrotronstrahlung zur Anregung, so ergeben sich durch freie Wahl der Photonenergie aus dem kontinuierlichen Spektrum weitere Möglichkeiten.

Alternativ zur Aufnahme der Energieverteilungskurve lassen sich CFS- und CIS-Spektren aufnehmen.

Constant Final State (CFS)

Im CFS-Modus wird die Energie der eingestrahlten Photonen variiert, und der Analysator misst bei einer fest eingestellten Pass-Energie. Somit gewinnt man also Informationen über Elektronen, die aus einem beliebigen Anfangszustand in einen spezifischen Endzustand angeregt werden. Das so erhaltene CFS-Spektrum ist die Projektion der Anfangszustände auf einen Endzustand (XAS), siehe auch Abschnitt 3.3.

Constant Initial State (CIS)

Im CIS-Modus betrachtet man die Anregung aus einem festgelegten Anfangszustand in unterschiedliche Endzustände. Dafür werden die Photonenenergie und die Pass-Energie so variiert, dass die Energiedifferenz gleich bleibt.

3.2.5 Auswertung der Spektren

Bei der Darstellung der Spektren in dieser Arbeit wird die gemessene kinetische Energie in die Bindungsenergie umgerechnet und die Intensität gegen die Bindungsenergie in eV aufgetragen. Als Nullpunkt der Energieskala wurde immer die Fermienergie E_F gewählt.

Da zwischen der Probe und dem Spektrometer ein ohmscher Kontakt besteht, ist deren Fermi-niveau identisch. Zur Kalibrierung des Spektrometers wurde eine Ar^+ -gesputterte Goldfolie als Referenz verwendet.

Da die Bindungsenergien der Rumpfniveaus für jede Atomsorte charakteristisch sind, lässt sich aus ihrer Lage bestimmen, welche Elemente in der Probe vorkommen. Aus den gemessenen Intensitäten lassen sich auch die Mengenverhältnisse ermitteln.

Chemische Verschiebung

Die exakte Lage der Rumpfniveaus eines bestimmten Elementes wird durch die lokale chemische Umgebung und dem Oxidationszustand beeinflusst. Diese „chemische Verschiebung“ kann einige eV ausmachen und ermöglicht es daher mit der XPS-Methode unterschiedliche chemische Umgebungen und verschiedene Oxidationsstufen zu unterscheiden. Befindet sich ein Element in einem höheren Oxidationszustand, ist die effektive Kernladung erhöht, was in höheren Bindungsenergien resultiert.

Linienprofile

Die gemessenen Photoelektronenlinien können sich also aus verschiedenen Komponenten zusammensetzen, die sich auftrennen lassen, wenn man theoretische Linienformen an die experimentellen Emissionen anpasst. Hierbei ist zwischen metallischen und nichtmetallischen Festkörpern zu unterscheiden. Bei Metallen wird das Photoloch durch Leitungselektronen abgeschirmt, was sich zum Beispiel durch ein asymmetrisches Doniach-Sunjić-Linienprofil beschreiben lässt.[76] Bei Isolatoren und Halbleitern ergeben sich symmetrische Voigt-Linienprofile. Das Voigt-Profil ist eine Faltung der Gauss-förmigen Gesamtenergieauflösung des Spektrometers, bestehend aus der Linienbreite der Anregungsstrahlung und der Energieauflösung des Analysators, sowie des Lorentz-Profiles, das sich aus der Linienverbreiterung durch die Lebensdauerunschärfe des Photolochs ergibt.

Endzustandseffekte

Bei der PES misst man immer den Endzustand eines Systems, welcher das erzeugte Photoloch beinhaltet.

Durch das Photoloch ergeben sich im Endzustand ungepaarte Elektronen, wodurch eine Spin-Bahnkopplung auftritt. Dadurch sind bei p-, d-, und f-Zuständen die Photoemissionslinien in Dupletts aufgespalten. Die sich aus der „j-j-Kopplungsnäherung“ für schwere Atome ergebenden integralen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Duplett Komponenten sind in Tab. 3.3 angegeben.[77]

Tab. 3.3: Spin-Bahn-Aufspaltung und Intensitätsverhältnisse der Duplett Komponenten nach der „j-j-Kopplungsnäherung“

Orbital	l	s	$j^+ = l + s$	$j^- = l - s$	Intensitätsverhältnis: $\frac{2(j^+)+1}{2(j^-)+1}$
s	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-	-
p	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	2:1
d	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	3:2
f	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	4:2

Bei ungepaarten Elektronen in den Valenzorbitalen kann eine parallele oder anti-parallele Spin-Spin Kopplung mit dem durch die Photoionisation zurückgebliebenen ungepaarten Elektron ebenfalls zu einer Aufspaltung führen.

Weiterhin können im Photoelektronenspektrum neben der Hauptemission auch „shakeup“ und „shakeoff“ Satelliten auftreten. Wird gleichzeitig mit der Entfernung des Rumpfelektrons ein weiteres Elektron in ein höherliegendes Energieniveau angeregt nennt man dies „shakeup-Prozess“, die Anregung des Elektrons ins Kontinuum wird als „shakeoff-Prozess“ bezeichnet. Wenn das durch die Photoionisation entstandene Photoloch durch ein Elektron aus einem höher liegenden Niveau aufgefüllt wird, kann es zur Röntgenfluoreszenz oder zur Emission eines Auger-Elektrons kommen. Die im Spektrum sichtbaren Augerlinien lassen sich leicht im Spektrum identifizieren, da sie unabhängig von der Anregungsenergie sind.

Korrektur des Untergrundes durch inelastisch gestreute Elektronen

Inelastisch gestreute Elektronen erzeugen im Spektrum einen strukturlosen Untergrund, siehe Kapitel 3.2.1, der zu höherer Bindungsenergien hin ansteigt. Für die Korrektur dieses Untergrundes wurden unterschiedliche Verfahren entwickelt. In dieser Arbeit kommen die Untergrundkorrekturen von Tougaard[78] und Shirley[79] zum Einsatz. Für eine eingehendere Beschreibung sei auf die jeweilige Literatur verwiesen.

Quantitative Analyse: Empfindlichkeits-Faktor Ansatz

Die Signalintensität I_i einer bestimmten elementaren Komponente i in der Messprobe ist proportional zu deren Konzentration x_i :

$$I_i = S_i \cdot x_i, \quad (3.42)$$

S_i ist dabei ein empirischer Empfindlichkeits-Faktor, der Tabellenwerken entnommen werden kann.[80]

Die Konzentration des i -ten Elements x_i berechnet sich dann zu:

$$x_i = \frac{I_i / S_i}{\sum_k I_k / S_k}, \quad (3.43)$$

Normierung der Spektren zur Näherung der Zustandsdichte

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt im Vergleich der mit der PES gemessenen Valenzbandzustandsdichte mit den mit Hilfe der DFT berechneten Zustandsdichten.

Hierfür müssen die Photoelektronenspektren normiert werden. In die Normierung gehen die experimentellen Bedingungen und die allgemeine Abhängigkeit vom Wirkungsquerschnitt der

Photoionisation ein. Für die Normierung der V_2O_5 :Na- und $Li_{(x)}CoO_2$ -Spektren mussten aufgrund deutlich verschieden verlaufender Photoionisationswirkungsquerschnitte unterschiedliche Ansätze gewählt werden, die in den jeweiligen Kapiteln detailliert beschrieben sind.

Das gleiche gilt für die Berechnung der Partialladungen und partiellen Zustandsdichten aus den resonanten Photoemissionsspektren, die nur für V_2O_5 :Na durchgeführt wurde.

3.2.6 UHV Apparaturen und Spektrometersysteme

Für die Durchführung der Experimente war es notwendig, im Ultrahochvakuum zu arbeiten, da für Elektronen mit geringer kinetischer Energie die Streuung an Teilchen in der Gasphase vermieden werden muss. Ein Druck von höchstens 10^{-6} bar gewährleistet einen ungestörten Übergang der Photoelektronen von der Probe zum Analysator. Ein weiterer Grund für die Ultrahochvakuumbedingung ist es, die Kontamination der Proben auf ein Minimum zu reduzieren. Aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie werden die gewonnen Spektren schon durch geringe Mengen an Adsorbaten signifikant beeinflusst. In etwa 3 Stunden kann bei einem Vakuum von 10^{-10} mbar schon eine Monolage an Verunreinigung abgeschieden werden. Daher werden die Messungen bei einem Vakuum von nicht schlechter als 10^{-10} mbar in der Messkammer betrieben.

Für diese Arbeit wurden XPS-Messungen am DAISY-Mat (Darmstädter integriertes System für Materialforschung) im Fachgebiet Oberflächenforschung des Fachbereichs Materialwissenschaft an der TU-Darmstadt durchgeführt. Die ResPES und XANES Experimente wurden am Berliner Synchrotron BESSY II durchgeführt.

DAISY-Mat

Der schematische Aufbau des DAISY-Mat ist in Abb. 3.7 [75]

gezeigt. Es besteht aus einer Präparationseinheit, in der in mehreren UHV-Präparations- und Depositionskammern eine Vorbehandlung der Proben, wie z.B. in dieser Arbeit das Heizen in einer definierten O_2 -Atmosphäre, durchgeführt werden kann. Die zentrale Verteilerkammer ermöglicht den Probentransfer zwischen den Kammern. Mit der Analytikeinheit (PHI5700, Physical Electronics) lassen sich Photoelektronenspektroskopie- und Ionenstreu-Experimente durchführen. Der Röntgenmonochromator und die UV-Quelle ermöglichen die Aufnahme von Röntgen- und UV-induzierten PE-Spektren (XPS und UPS).

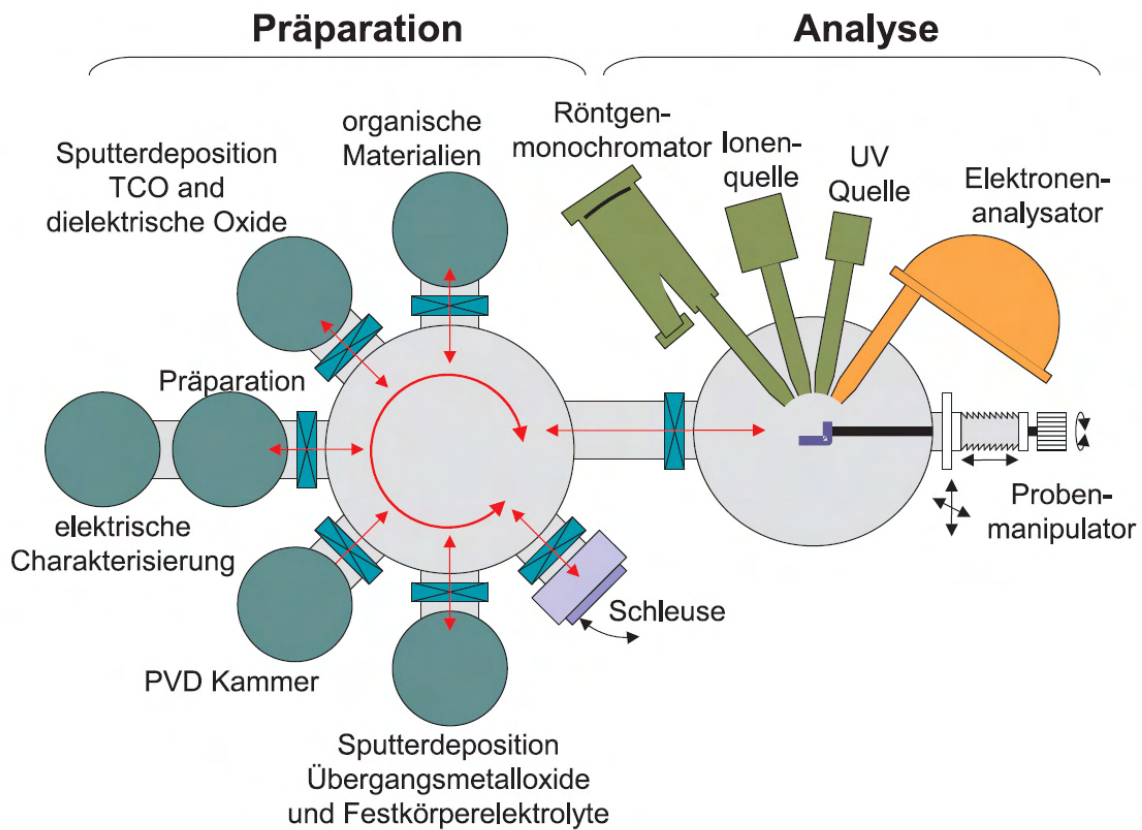


Abb. 3.7: schematischer Aufbau des Darmstädter integriertes Systems (DAISY-Mat)[75]

BESSY II

Die Aufnahme der resonanten Photoelektronenspektren wurden an dem BESSY II-Strahlrohr TGM7 (engl.: *Toroidal Grating Monochromator*) durchgeführt, dessen Aufbau in Abb. 3.8 [75] schematisch dargestellt ist.

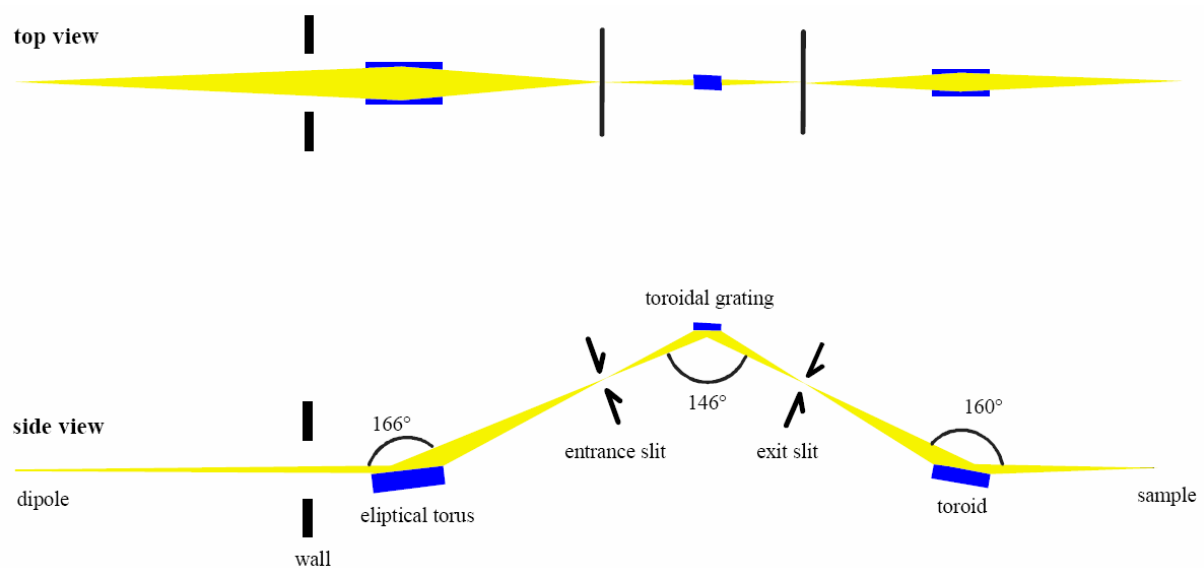


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau des Synchrotronstrahlrohrs TGM7 [75]

Außerdem wurden XANES Messungen am Strahlrohr U49/II PGM 2 (*Plane Grating Monochromator*) durchgeführt, siehe Abb. 3.9 [75]. Mit dem U49/II PGM 2 lassen sich Anregungsenergien von $h\nu = 90\text{eV}$ bis $h\nu = 1400\text{eV}$ erzielen.

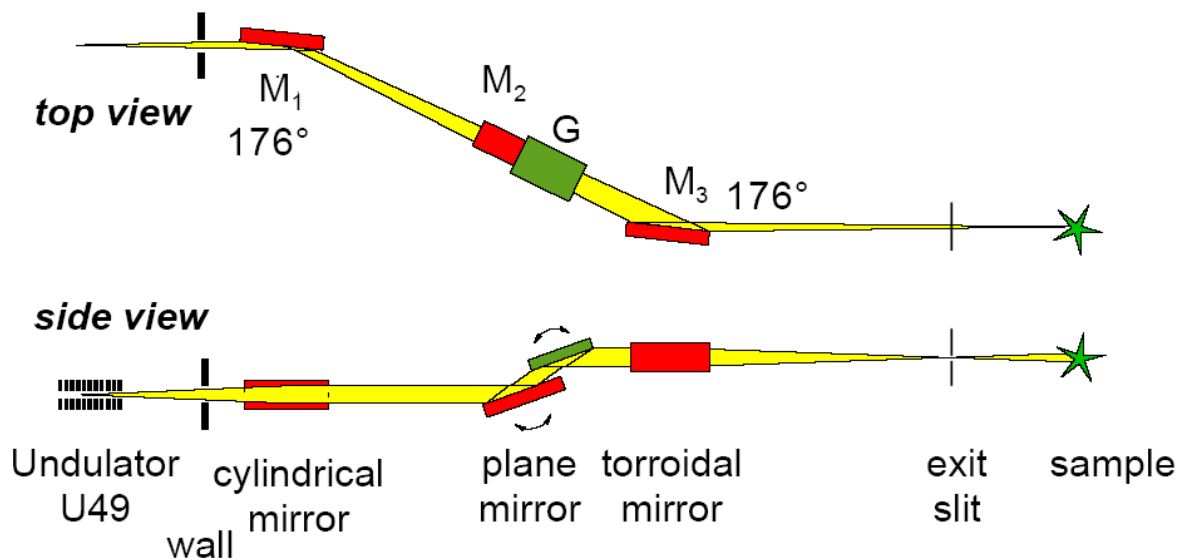


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau des Synchrotronstrahlrohrs U49/II PGM 2 [75]

Die Strahlrohre wurden ausgestattet mit dem UHV System SoLiAS (engl.: Solid-Liquid Analysis System), das für die Analyse von Fest-Flüssig-Grenzflächen konzipiert ist und unterschiedliche *in situ* Präparationstechniken (Ar^+ -Sputtern, Substratheizung, PVD-Quellen) ermöglicht. Das verwendete Spektrometer war ein SPECS PHOIBOS 150 Analysator.

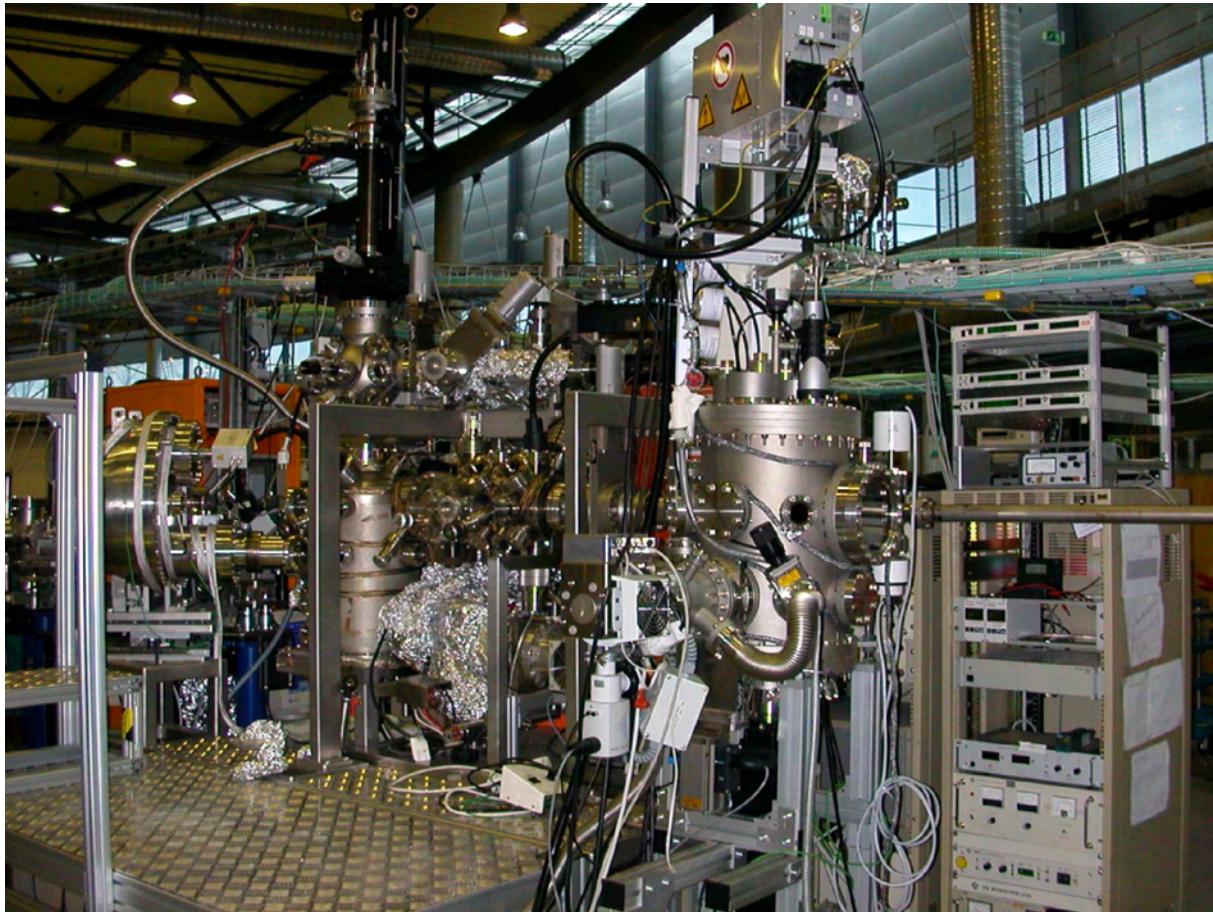


Abb. 3.10: SoLiAS-Anlage an BESSY II

3.3 Experimentelle Bestimmung von unbesetzten Zuständen

Während die besetzten elektronischen Zustände durch die Photoelektronenspektroskopie leicht experimentell untersucht werden können, siehe Kapitel 3.2, sind die unbesetzten Zustände im Experiment schwer zugänglich und die Auswertung der experimentellen Daten kompliziert. Die drei üblicherweise angewendeten spektroskopischen Methoden für ihre Analyse sind die inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) als einzige direkte Methode und zwei indirekte Methoden, nämlich die Elektronenenergieverlustspektroskopie ((E)EL(NE)S) (engl.: *electron energy loss (near edge) spectroscopy*) und die Röntgen-(Nahkanten)-Absorptions-Spektroskopie XA(NE)S (engl.: *X-ray Absorption (Near Edge) Structure*)¹. In dieser Arbeit kam nur die XANES bei der Untersuchung der unbesetzten Zustände von $V_2O_5:Na$ zum Einsatz, siehe Kapitel 4.5. Deswegen wird diese Methode im Folgenden kurz vorgestellt.

¹ XANES wird auch als NEXAFS(engl.: *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) bezeichnet

Im Gegensatz zur Photoelektronenspektroskopie, kommt es bei XANES nicht zur Photoionisation, sondern Rumpfelektronen werden mit Röntgenstrahlung in unbesetzte Zustände angehoben. Dabei treten so genannte Röntgen-Absorptions-Kanten auf, sobald die eingestrahlte Energie ausreicht, um das Elektron anzuregen. Erhöht man die Energie der Röntgenstrahlung langsam, erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Röntgenabsorptionskoeffizienten, sobald die Absorptionskante erreicht wurde. Bei weiterer Erhöhung der Anregungsenergie, kommt man dann in den XANES-Bereich, der sich etwa über 50eV erstreckt. Der darauf folgende Bereich wird als EXAFS (engl.: extended x-ray absorption fine structure) bezeichnet und kann über mehrere 100 eV oberhalb der Kante ausgedehnt sein. Auf den EXAFS Bereich soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Die Nomenklatur der Absorptionskanten richtet sich nach dem Rumpfniveau, aus dem das Elektron angeregt wird, z.B. $1s = K$ oder $2s = L_I$, $2p_{1/2} = L_{II}$ und $2p_{3/2} = L_{III}$.

Der XANES-Bereich wird hauptsächlich genutzt, um die lokale Elektronenstruktur des Absorbers untersuchen zu können. Da das erhaltene Spektrum eine Faltung des besetzten Anfangszustand mit dem unbesetzten Endzustand darstellt, können hieraus Informationen über die unbesetzten Zustände gewonnen werden.

Mit Hilfe der durch die XANES erhaltenen elektronischen Information ist die Bestimmung des Oxidationszustands der Ionen, und eine Analyse von Bindungen im Hinblick auf Hybridisierungsgrad möglich.

Um ein XANES-Spektrum aufzunehmen ist eine kontinuierlich variierbare Anregungsenergie notwendig, wie es bei der Synchrotron-Strahlung möglich ist. Anstelle der Abschwächung des Röntgenstrahls durch die Absorption kann auch das „Auffüllen“ des Photolochs im Rumpf beobachtet werden, indem man Sekundärelektronenausbeute als Funktion der Photonenenergie analysiert.

Eine tiefer gehende Beschreibung der Methode findet sich in der Fachliteratur.[63, 64]

4 $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Na}$

4.1 Kristallstrukturen

4.1.1 Kristallstruktur von V_2O_5

V_2O_5 kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle.[81] Die Atompositionen und Strukturparameter sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1: Kristallographische Daten von V_2O_5

Kristallsystem		orthorhombisch primitiv		
Summenformel		V_2O_5		
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle		2		
Raumgruppe		$Pmnm$		
Gitterkonstanten [\AA]	a	11,512		
	b	3,564		
	c	4,368		
Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
O_b	(2a)	0,00000	0,00000	0,00100
O_v	(4f)	0,85430	0,00000	0,53100
O_k	(4f)	0,68110	0,00000	0,00300
V	(4f)	0,85118	0,00000	0,89170

Abb. 4.1 zeigt die Kristallstruktur in der (001)-Ebene. V_2O_5 kristallisiert in einer Abfolge von van der Waals-Schichten mit drei unterschiedlichen Sauerstoffpositionen und einer Vanadiumposition. Die Vanadiumatome sind von verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyedern der Sauerstoffatome umgeben. Die VO_6 Oktaeder sind innerhalb der Schichten kantenverknüpft über die Kettensauerstoffe O_k und zwischen den Schichten eckenverknüpft über die Brückensauerstoffe O_b .

Die V-O_k Bindungslänge beträgt 1,878 \AA bzw. 2,017 \AA , die V-O_b Bindungslänge beträgt 1,778 \AA . Die Spitzen des Sauerstoffoktaeders entlang der c-Achse bilden die beiden Vanadylsauerstoffatome O_v , siehe Abb. 4.2 Das zentrale Vanadiumatom ist in Richtung c-Achse verschoben, so dass sich eine kurze und eine lange V-O_v -Bindung ausbilden. Die kürzere V-O_v -Bindung ist die stärkste V-O-Bindung im Gitter mit einer Bindungslänge von 1,576 \AA . Der entgegengesetzte Vanadylsauerstoff hat eine Bindungslänge von 2,793 \AA zum

zentralen Vanadiumatom, die als van der Waals-Bindung zur nächsten Schicht beschrieben werden kann.

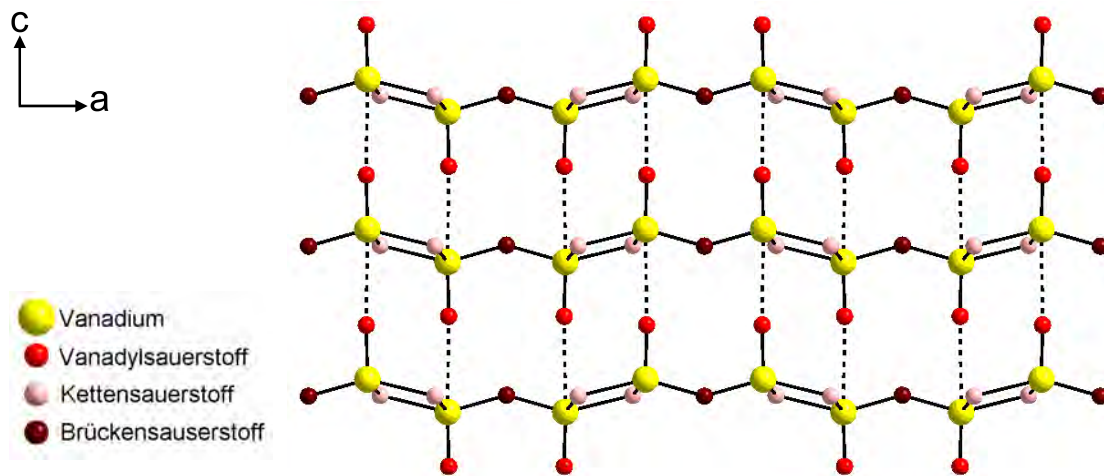


Abb. 4.1: Blick auf die (001)-Ebene von V_2O_5 mit durchgezogenen kovalenten und gestrichelten van der Waals-VO-Bindungen

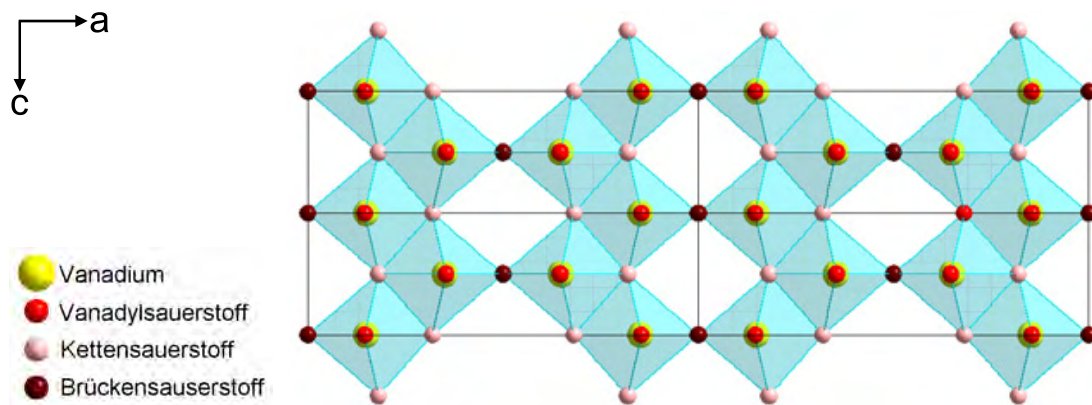


Abb. 4.2: Blick auf die (010)-Ebene von V_2O_5 mit verzerrt oktaedrischen Sauerstoffpolyedern um ein Vanadiumzentralatom

4.1.2 Kristallstruktur von α' - NaV_2O_5

In der Literatur werden zwei Kristallstrukturen für α' - NaV_2O_5 diskutiert. Oberhalb 34 K kristallisiert eine centrosymmetrische $Pmmn$ -Struktur mit nur einer äquivalenten Vanadiumposition.[82] Unterhalb 34 K kristallisiert α' - NaV_2O_5 in einer orthorombischen nicht-centrosymmetrischen $P2_1mn$ Struktur mit zwei kristallographisch unterschiedlichen Vanadiumpositionen.[83] Die Elektronenstruktur beider Phasen wurde in dieser Arbeit

untersucht. Die kristallographischen Daten dieser Strukturen sind in den Tab. 4.2 und 4.3 aufgeführt.

Tab. 4.2: Kristallographische Daten von $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ oberhalb 34 K

Kristallsystem		orthorombisch primitiv		
Summenformel		$\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$		
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle		2		
Raumgruppe		$Pmmn$		
Gitterkonstanten [Å]	a	11,316		
	b	3,611		
	c	4,800		
Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
O_b	(2a)	0,25	0,25	-0,0189(7)
O_v	(4f)	0,1143(2)	0,25	0,4422(5)
O_c	(4f)	-0,0729(2)	0,25	-0,0121(5)
V	(4f)	0,09789(4)	0,25	0,10773(1)
Na	(2b)	0,75	0,25	0,3593(5)

Tab. 4.3: Kristallographische Daten von $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ unterhalb 34 K

Kristallsystem		orthorombisch primitiv		
Summenformel		$\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$		
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle		2		
Raumgruppe		$P2_1mn$		
Gitterkonstanten [Å]	a	11,318		
	b	3,611		
	c	4,797		
Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
O1	(2a)	0,14299	0,00000	0,45972
O2	(2a)	0,82518	0,50000	0,02762
O3	(2a)	0,00462	0,00000	0,98179
O4	(2a)	0,68386	0,00000	0,03241
O5	(2a)	0,87779	0,00000	0,41252
V1	(2a)	0,16102	0,00000	0,11845
V2	(2a)	0,85662	0,00000	0,09676
Na	(2a)	0,51988	0,00000	0,36521

In beiden Phasen besetzt Natrium Plätze in der van der Waals-Schicht, was eine Gitteraufweitung in c-Richtung von ca. 10% verglichen mit dem V_2O_5 Wirtsgitter zur Folge hat, siehe Abb. 4.3

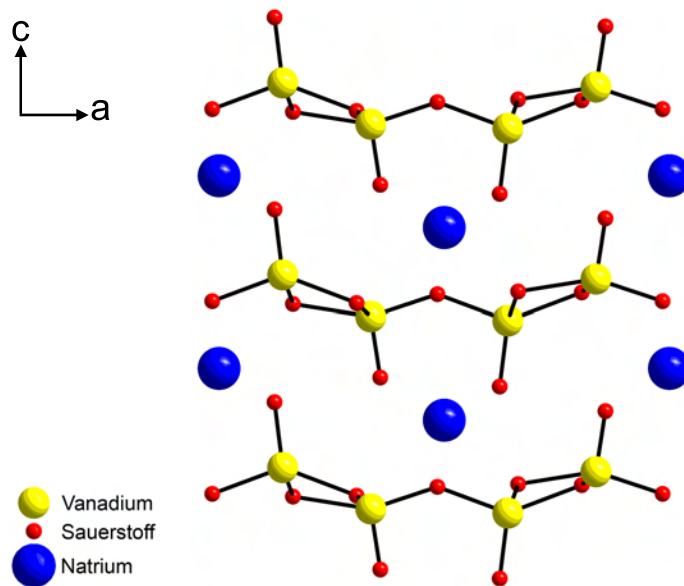


Abb. 4.3: Kristallstruktur von $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ für $T < 34\text{K}$.

4.2 Theoretische Ergebnisse

4.2.1 Berechnung der Elektronenstruktur von V_2O_5

Die Bandstruktur von V_2O_5 ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Fermienergie (E_F) als Nullpunkt der Energieskala wurde als Mitte der optischen Bandlücke definiert. Der Verlauf der Bänder ist vergleichbar mit den ASW-ASA Berechnungen von Eyert *et al.*[84] Die Rechnung unter Verwendung eines GGA-Funktional ergibt eine indirekte optische Bandlücke von 1,8 eV. Diese ist wie zu erwarten kleiner als der experimentelle Wert von $\approx 2,2$ eV.[85] Es ist bekannt, dass die GGA-Dichtefunktionaltheorie die Bandlücke um etwa 40% unterschätzt.[86] Verwendet man ein effektives Hubbard U von $U - J = 5,91$ eV für die V 3d-Zustände, ergibt sich eine optische Bandlücke von 2.6 eV, die leicht über dem experimentellen Wert liegt, siehe Abb. 4.4. Das Minimum des Leitungsbandes befindet sich am Γ -Punktes, das Maximum des Valenzbandes am U-Punkt. Die Breite der O 2p-ähnlichen Zuständen ist aufgrund des stärker kovalenten Charakters der V-O Bindung größer als bei

einfachen Oxiden wie MgO. Ausserdem führen die drei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffplätze zu Unterschieden in der Kovalenz und des Madelung-Potentials.

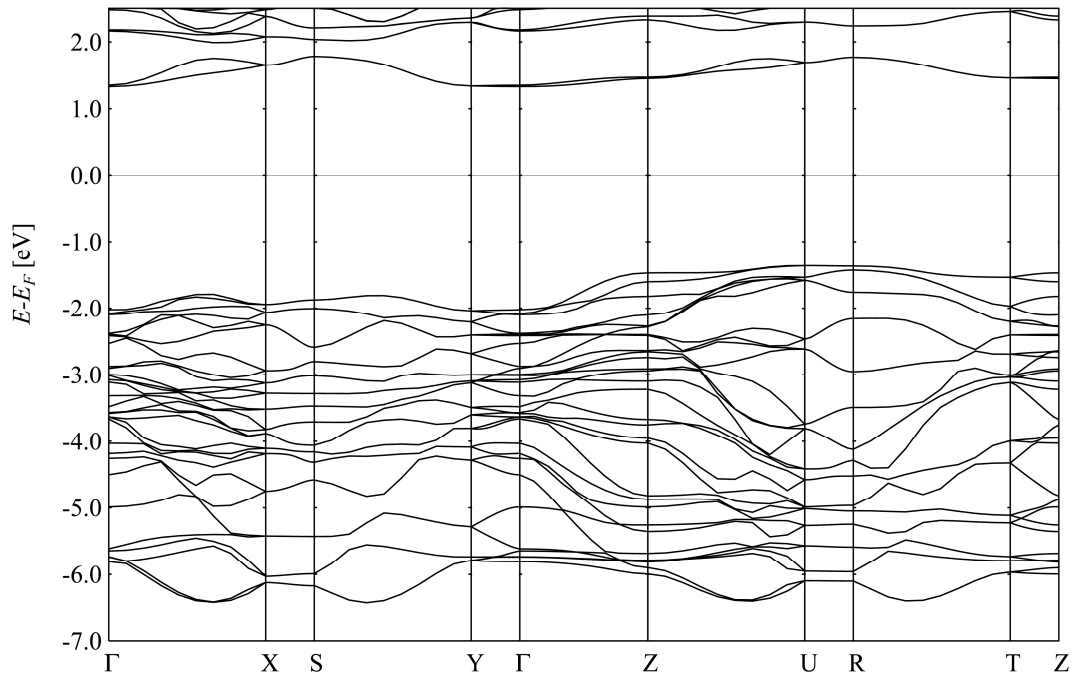


Abb. 4.4: Elektronische Bandstruktur von V_2O_5 entlang ausgewählter Symmetrielinien nach Bradley und Cracknell[87] für die primitive orthorhombische Zelle. Der Nullpunkt der Energieskala (E_F) wurde als Mitte der optischen Bandlücke definiert.

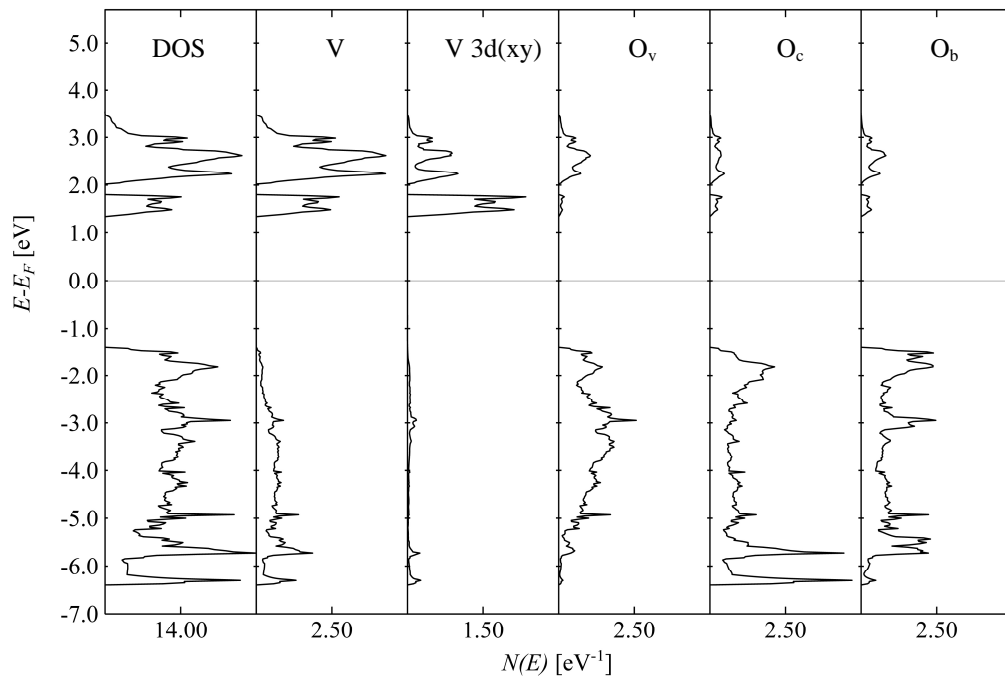


Abb. 4.5: Gesamtzustandsdichte DOS und partielle Zustandsdichte von V_2O_5 . Die Bezeichnung der nichtäquivalenten Sauerstoffatome entspricht Abb. 4.4

Der Bindungscharakter lässt sich deutlich anhand der Zustandsdichte (DOS, $N(E)$) und der partiellen Zustandsdichte (DOS $n_v(E)$ und $n_{v,l,ml}(E)$) beschreiben, die in Abb. 4.5 gezeigt sind. Kovalente Beiträge zur chemischen Bindungen erkennt man an gemeinsamen Peaks von $n_v(E)$ und $n_o(E)$, wie dies am stärksten zwischen -2 eV und -5 eV für die V-O_v-Bindung ausgeprägt ist. Aus der partiellen Zustandsdichte geht hervor, dass die niedrigsten unbesetzten Zustände überwiegend V-3d Charakter besitzen. Diese Zustände zeigen nur eine geringe Dispersion. Die beiden untersten Leitungsbänder bei ungefähr 1,5 eV entsprechen den 3d_{xy}-Orbitalen und sind durch eine Bandlücke von ca. 0,5 eV von den oberen Leitungsbändern getrennt.

Aus einer Baderanalyse der Ladungsdichte wurden die Atomladungen q_v für die GGA und GGA+U berechnet, siehe Tab. 4.4. Wie die kürzere Bindungslänge schon vermuten ließ, ist der Vanadylsauerstoff, O_v, weniger ionisch als die Ketten- und Brückensauerstoffe, O_c und O_b. Die berechneten Atomladungen unterscheiden sich für die GGA- und die GGA+U-Rechnung nur minimal, allerdings findet ein Ladungstransfer vom Metall zu den Sauerstoffatomen statt, wie dies auch schon von Bengone *et al.*[88] für NiO beschrieben wurde.

Tab. 4.4: Atomladungen q_v für V_2O_5 aus der Baderanalyse der Ladungsdichte

Atom v	Atomladung q_v	
	GGA	GGA+U
V	2,25	2,38
O _v	-0,75	-0,74
O _c	-1,03	-1,14
O _b	-0,93	-1,01

4.2.2 Berechnung der Elektronenstruktur von V_2O_5 mit einem Sauerstoffleerstellen-Defekt

Lokale Relaxation der Sauerstoffleerstellenumgebung.

Unter reduzierenden Bedingungen im Experiment findet man eine Konzentration an Sauerstoffleerstellen V_O von etwa 4% ($V_2O_{4,8}$) im Gitter. In diesem Kapitel soll der Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die Elektronenstruktur untersucht werden. Um näherungsweise isolierte V_O zu simulieren, wurde eine 1x2x2-Superzelle der V₂O₅-Einheitszelle, siehe Tab. 4.1, erzeugt und ein Sauerstoffatom entfernt. Es ergibt sich eine V₁₆O₃₉-Zelle. Es wurden drei

dieser Zellen aufgebaut, in denen die Leerstelle jeweils auf einer der drei verschiedenen Sauerstoffpositionen im Gitter platziert wurde. Für diese Zellen wurde die lokale Relaxation der Ionen in der Umgebung der Leerstelle berechnet. Eine Leerstelle auf einem Brücken- oder Kettensauerstoffplatz hat nur geringen Einfluss auf die Relaxation der Nachbarionen. Das benachbarte Vanadiumatom bewegt sich bis zu $0,3 \text{ \AA}$ von der Sauerstoffleerstelle weg, während sich die Entfernung der benachbarten Sauerstoffatome um etwas $0,05 \text{ \AA}$ verkürzt.

Eine Leerstelle an einem Vanadylsauerstoffplatz hat dagegen eine erhebliche Umordnung der Ionen zur Folge, siehe Abb. 4.6. Das der Leerstelle direkt benachbarte Vanadiumatom bewegt sich in die obere van der Waals-Schicht auf das Vanadylsauerstoffatom der nächsten Schicht zu. Diese Bindungslänge wird von einem van der Waals-Abstand von $2,793 \text{ \AA}$ auf $1,766 \text{ \AA}$ verkürzt. Dies entspricht der Länge einer typischen kovalenten Bindung. Dieses Resultat bestätigt die Ergebnisse von Ganduglia-Pirovano und Sauer.[89]

Der Energieunterschied zwischen einer Zelle mit V_{Oc} und V_{Ob} beträgt weniger als $0,3 \text{ eV}$, während die Zelle mit einer Leerstelle an dem O_{v} -Platz um ca. 2 eV deutlich energetisch begünstigt ist.

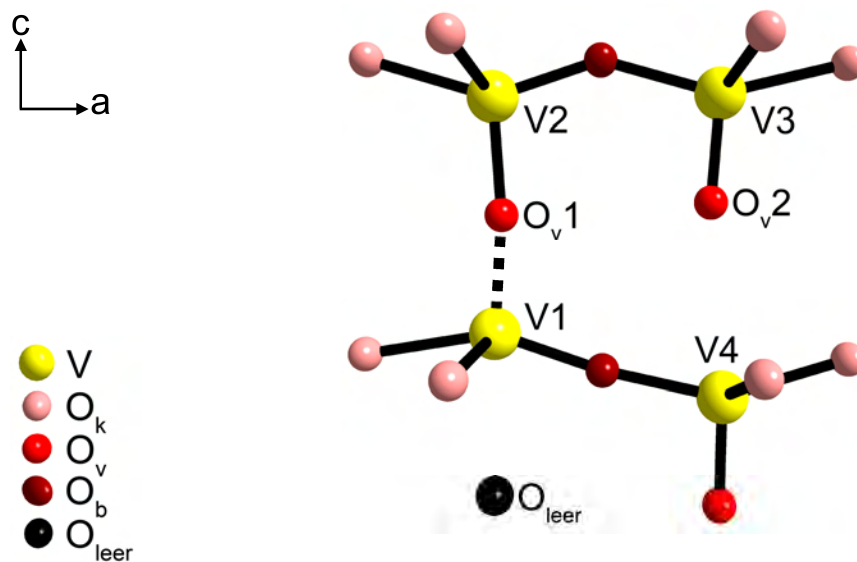


Abb. 4.6: Relaxierte Defektstruktur für eine V_{Ov} -Leerstelle. Das zur Leerstelle benachbarte Vanadiumatom bewegt sich in die van der Waals-Schicht und verkürzt den Bindungsabstand zum darüberliegenden Vanadylsauerstoff von $2,793 \text{ \AA}$ auf $1,766 \text{ \AA}$, entsprechend dem Bindungsabstand einer kovalenten Bindung. Dies wird durch die gestrichelte Linie verdeutlicht.

Elektronenstruktur von $V_{16}O_{39}V_{O_v}$

Wird in einer $V_{16}O_{40}$ eine Sauerstoffleerstelle V_O an dem energetisch begünstigten O_v erzeugt, indem ein neutrales Sauerstoffatom entfernt wird, führt dies zu einer teilweisen Besetzung der V-3d Zustände. In der GGA-Rechnung hat dies eine metallische Leitfähigkeit (n-Leiter) zur Folge. Aus den experimentellen Daten ergibt sich jedoch, dass reduziertes V_2O_5 , entsprechend $V_2O_{4,8}$, immer noch ein Isolator ist. In der GGA + U -Rechnung muss man einen etwas größeren $U - J$ -Parameter von 6,6 eV wählen als in der Literatur publiziert [83, 90], um eine Bandlücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen zu erhalten.

Abb. 4.7 zeigt die Gesamtzustandsdichte DOS und die partielle Zustandsdichte für $V_{16}O_{39}V_{O_v}$. Zum einen zeigt sich, dass – wie zu erwarten – durch das Entfernen eines Sauerstoffatoms bei den benachbarten Vanadiumatomen V1 und V2 hauptsächlich die V 3d_{xy}-Zustände neu besetzt werden, die in der stöchiometrischen Verbindung V_2O_5 die untersten unbesetzten Zustände darstellen, siehe Abb. 4.5. Außerdem erscheint, verglichen zur Zustandsdichte in Abb. 4.5, ein neuer Peak im Energiebereich von -6,0 eV bis 5,5 eV. Dieser Peak lässt sich, wie schon die Strukturrelaxation vermuten lässt, als kovalente Bindung zwischen O_v1 und den beiden benachbarten V-Atomen V1 und V2 interpretieren. Die van Waals-Schichten sind nun über V1- O_v1 -V2-Bindungen vernetzt.

Die sich aus der Baderanalyse ergebenden Atomladungen sind in

Tab. 4.5 zusammengefasst. Die Kennzeichnung der Atome entspricht Abb. 4.6. Die neue V1- O_v1 -V2-Bindung hat einen leicht kovalenteren Charakter als die anderen Bindungen. Verglichen mit V_2O_5 , siehe Tab. 4.4, hat sich die gemittelte Elektronendichte an den Vanadiumatomen kaum verändert. Es findet nur Umverteilung aufgrund der Besetzung der V 3d-Zustände direkt unterhalb E_F statt.

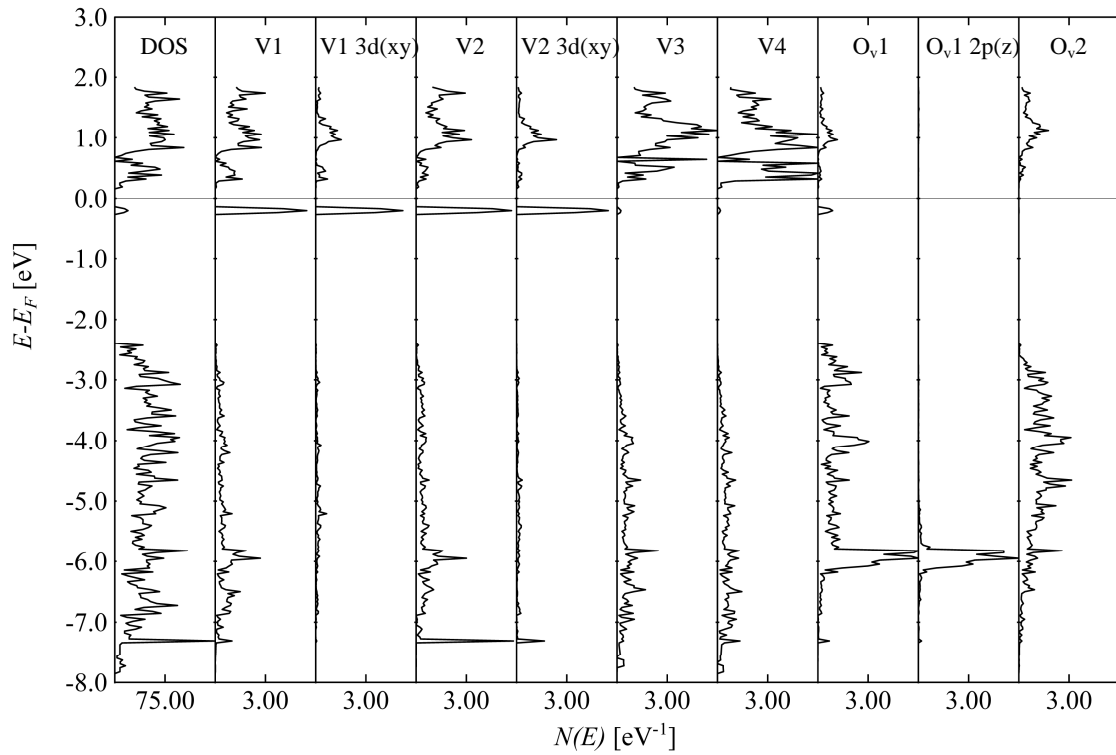


Abb. 4.7: Gesamt DOS und partielle DOS von ausgewählten Atomen der $V_{16}O_{39}VO_v$ -Zelle. Die Kennzeichnung wurde von Abb. 4.6. übernommen

Tab. 4.5: Atomladungen q_v für $V_{16}O_{39}VO_v$ aus der Baderanalyse der Ladungsdichte.

Atom v	Atomladung q_v GGA + U
V1	2,32
V2	2,29
V3	2,40
V4	2,39
O _v 1	-1,00
O _v 2	-1,15
O _c	-1,15
O _b	-1,05

4.2.3 Elektronenstruktur von α' - NaV_2O_5

Für α' - NaV_2O_5 wurde die Elektronenstruktur sowohl für die Hoch- als auch für die Tieftemperaturphase untersucht. Frühere Experimente zeigten zwei unterschiedliche Vandiumplätze im Gitter, V^{4+} und V^{5+} , wie sie in der Tieftemperaturphase vorgeschlagen wurde.[91]

α' - NaV_2O_5 bei $T < 34\text{ K}$

Ausgehend vom „rigid band model“ würde man erwarten, dass Na bei der Interkalation in das V_2O_5 -Gitter zu Na^+ ionisiert wird und sein Valenzelektron an die $3d_{xy}$ -artigen Zustände des V abgibt, analog zu dem Effekt einer Sauerstoffleerstelle, wie in Abb. 4.7 gezeigt.

Die partielle Besetzung der $3d_{xy}$ -artigen Zustände des V würde zu einem metallischen Verhalten von α' - NaV_2O_5 führen. Dies ist in einer nicht spin-polarisierten Rechnung auch der Fall.[92] Im Gegensatz dazu stehen jedoch die experimentellen Untersuchungen, die für α' - NaV_2O_5 ein Nichtmetall zeigen, siehe Abb. 4.20.

Das nichtmetallische Verhalten ist auf eine antiferromagnetische (AF) Kopplung der Vanadiumatome entlang der b-Achse zurückzuführen.[93, 94]

Um dies zu berücksichtigen wird die magnetische Überstruktur durch eine $1 \times 2 \times 1$ Superzelle beschrieben und eine spinpolarisierte Rechnung (LSDA) durchgeführt. Für die Vanadiumatome wurde ein anfängliches Spinmoment entlang der b-Achse vorgegeben, siehe Abb. 4.8.

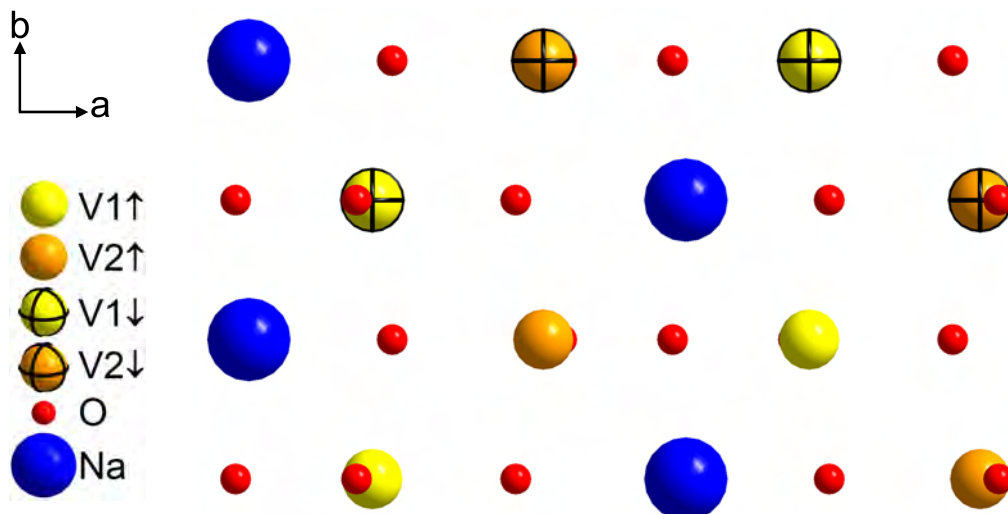


Abb. 4.8: $1 \times 2 \times 1$ Superzelle von α' - NaV_2O_5 für eine antiferromagnetische Rechnung

Die berechnete Bandstruktur und partielle Zustandsdichte sind in Abb. 4.9 und Abb. 4.10 gezeigt. Die partielle Zustandsdichte zeigt, dass $n_{\text{Na}}(E)$ vernachlässigbar klein ist. Damit gibt die Rechnung den Übergang von Na zu Na^+ gut wieder. Die ehemaligen Valenzelektronen des Na besetzten fast ausschließlich die untersten ($3d_{xy}$)-Zustände von V1. Die beiden besetzten ($3d_{xy}$)-Bänder sind durch eine Bandlücke von 2,6 eV von den unbesetzten $3d$ -artigen Zuständen getrennt, wie auch schon in früheren Berechnungen gezeigt wurde. [83, 90, 95]

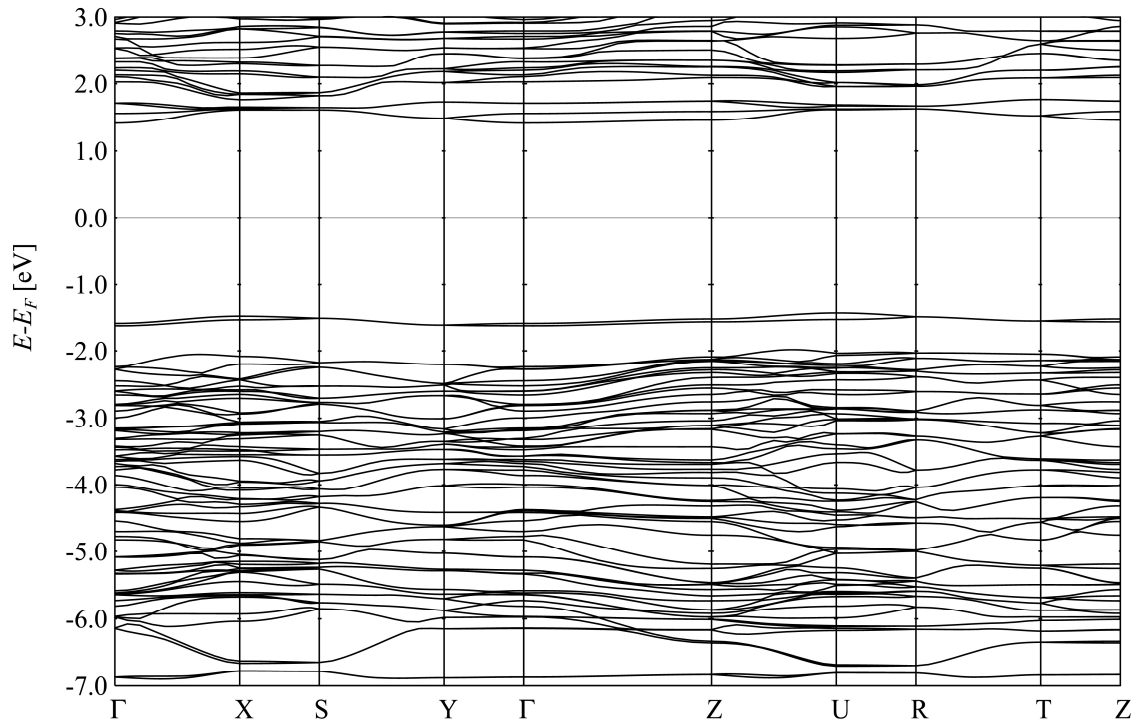


Abb. 4.9: Elektronische Bandstruktur von antiferromagnetischem α' - NaV_2O_5 entlang ausgewählter Symmetrielinien[87] für das primitive orthorhombische Gitter. Die Fermi-Energie wurde als Nullpunkt der Energieskala definiert.

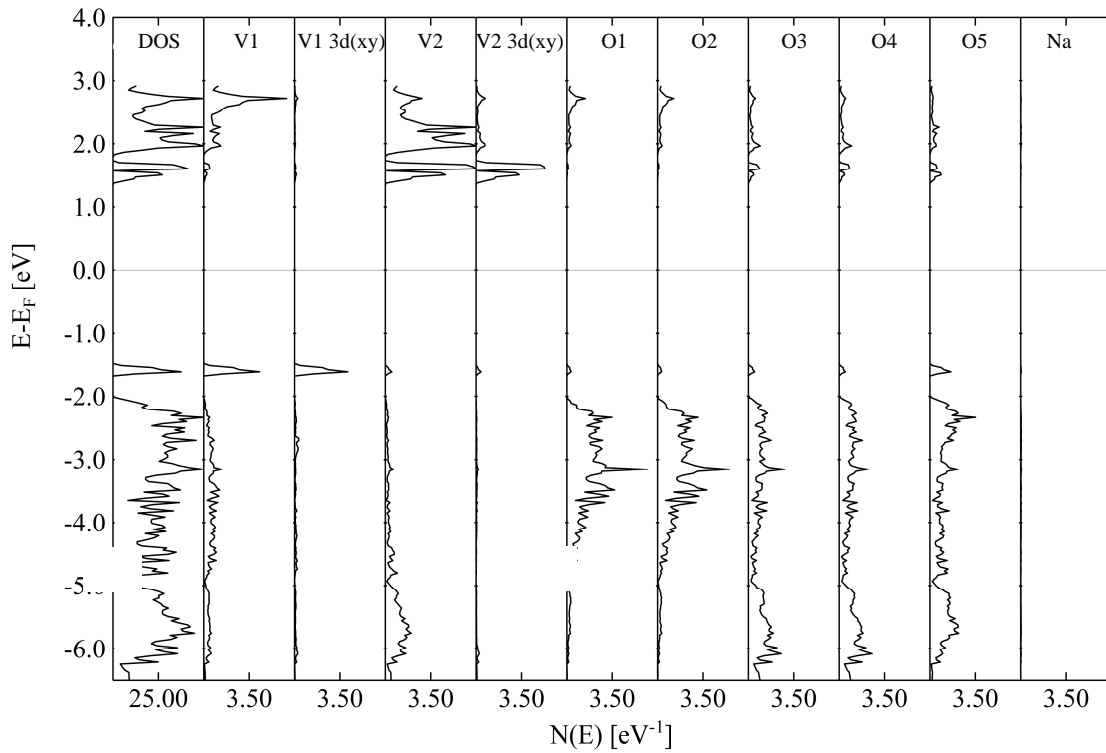


Abb. 4.10: Mit LSDA berechnete Gesamtzustandsdichte DOS und partielle DOS von ausgewählten Atomen für antiferromagnetisches α' - NaV_2O_5

Tab. 4.6: Atomladungen für α' - NaV_2O_5 berechnet mit der Baderanalyse der Ladungsdichte.

Atom v	Atomladung q_v GGA + U
V1	2,19
V2	2,37
O1	-1,03
O2	-1,21
O3	-1,17
O4	-1,23
O5	-0,82
Na	0,9

Die Atomladungen in Tab. 4.6 zeigen klar die beiden unterschiedlichen Vanadiumatome. Dies wird durch die berechneten magnetischen Momente von $\pm 0.99 \mu_B$ für V1 und annähernd $0 \mu_B$ für V2 noch verdeutlicht. Hieraus resultiert Vanadium in einer gemischten Valenz von V^{4+} und V^{5+} .

In der Hochtemperaturphase sind alle Vanadiumatome äquivalent mit einem magnetischen Moment von $\pm 0,625 \mu_B$ und einer Atomladung von $q_V = 2,26$. Formal kann dies als ein gemischter Valenzzustand von $V^{4,5+}$ beschrieben werden.

4.3 Experimentelles

4.3.1 Präparation dünner V_2O_5 :Na-Schichten

Die Präparation der verwendeten V_2O_5 :Na-Schichten wurde von Dr. A. Thißen und Dr. Q.-H. Wu aus dem Arbeitskreis von Prof. Jaegermann am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Die dünnen V_2O_5 -Schichten wurden bei Raumtemperatur mittels PVD (engl.: *Physical Vapor Deposition*) auf frisch gespaltenem HOPG(engl.: *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*)-Substrat abgeschieden. Hierbei wurde eine selbstgebaute Effusionszelle mit einem BN-Schmelztiegel und einem NiCr/Ni-Thermoelement verwendet. Die Reinheit des verwendeten V_2O_5 -Pulvers wird vom Hersteller (Heraeus, Deutschland) mit 99,99% angegeben. Während der Schichtabscheidung betrug die Temperatur des Targets etwa 670°C bei einem Druck von etwa $1,2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Diese Bedingungen lassen eine teilweise Reduzierung von V_2O_5 erwarten. Mittels eines

Schwingquarzes, QMB (engl. Quartz Micro Balance) wurde unter diesen Bedingungen eine Abscheidungsrate von $2,3 \text{ \AA}$ pro Minute ermittelt. Zur Untersuchung der Na-Interkalation wurden nahezu stöchiometrische V_2O_5 -Schichten mit einer Schichtdicke von 350 \AA und ohne messbare Verunreinigungen verwendet.

Das Natriummetall wurde mittels eines Alkali-Metall-Dispensers (SAES Getters, Italien) bei einem Arbeitstrom von $6,5 \text{ \AA}$ verdampft. Eine detaillierte Beschreibung der Eigenschaften der Schichten ist bereits veröffentlicht.[91, 96]

4.3.2 Resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES) und Normierung der Daten

Die ResPES Experimente wurden bei Raumtemperatur an dem in Abschnitt 3.2.6 beschriebenen Strahlrohr TGM7 der Synchrotron Einrichtung BESSY II in Berlin-Adlershof, durchgeführt. Das Strahlrohr wurde mit dem ebenfalls in Abschnitt 3.2.6 beschriebenen SoLiAS (engl.: Solid-Liquid Analysis System) gekoppelt. Als Spektrometer diente der SPECS PHOIBOS 150 Analysator. Die Bandbreite der Anregungsphotonenenergien reichte von $h\nu = 30 \text{ eV}$ bis $h\nu = 130 \text{ eV}$ mit einer Gesamtenergieauflösung besser als 300 meV . Der Druck während der Messung lag bei $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$.

Das Prinzip der resonanten Photoelektronenspektroskopie ist in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Mit der Analyse der ResPES Daten lassen sich die atomaren Partialladungen und die partiellen Valenzbandzustandsdichten (PVBDOS) für Vanadium und Sauerstoff ermitteln. Aufgrund der Tatsache, dass die vom $3p$ in den $3d$ Zustand angeregten Elektronen einen „spectator“- oder „participator“-Zustand einnehmen können, sind unterschiedliche Endzustände möglich. Mit CIS Messungen wurde überprüft, ob dies für die Auswertung der PVBDOS relevant ist. Da das Resonanzverhalten aller VB-V3d Zustände gleich ist, kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Zum Vergleich mit den mit Hilfe der DFT berechneten Zustandsdichten ist eine Normierung der Daten notwendig, die die experimentellen Bedingungen und die allgemeine Abhängigkeit der gemessenen Intensitäten vom jeweiligen Photoionisationsquerschnitt der Elemente berücksichtigt. In dieser Arbeit wird für $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Na}$ folgende Relation verwendet, um die gemessenen Intensitäten an die Zustandsdichte anzunähern.

$$I(h\nu) \propto n_{ph}(h\nu) \cdot \lambda(E_{kin}(h\nu)) \cdot T(E_{kin}(h\nu)) \cdot \bar{\sigma}(h\nu) \cdot \dots \quad (4.1)$$

$$\dots \left[\frac{\sigma_{O2p}(h\nu)}{\bar{\sigma}(h\nu)} \cdot PVBDOS_{O2p}(h\nu) + \frac{\sigma_{V3d}(h\nu)}{\bar{\sigma}(h\nu)} \cdot PVBDOS_{V3d}(h\nu) \right]$$

In Gleichung 4.1 steht n_{ph} für den Photonenfluss des Monochromators, der als Photostrom des hinter dem Monochromator angeordneten Refokussierspiegels gemessen werden kann, siehe Abb. 4.11a, λ steht für die mittlere freie Weglänge für inelastische Verluste, siehe Abb. 4.11b. T steht für die Transmissionsfunktion des PHOIBOS Elektronenanalysators[97], siehe Abb. 4.11c. Die von Yeh und Lindau [98] berechneten Photoionisationswirkungsquerschnitte σ_{O2p} für O 2p und σ_{V3d} für V 3d sind in Abb. 4.11d in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. $\bar{\sigma}$ bezeichnet den gemittelten Photoionisationsquerschnitt für das Valenzband, für das eine atomare Zusammensetzung von σ_{O2p} (80%) für O 2p und σ_{V3d} (20%) für V 3d angenommen wurde [99]. Da die Verläufe von σ_{O2p} und σ_{V3d} , siehe Abb. 4.11d, ähnlich sind, ist dies vertretbar.

Wenn die Spektren nach Gleichung 4.1 mit den aus Abb. 4.11 erhaltenen Werten normiert werden, lassen sich die PVBDOS, die Besetzungszahlen und die effektiven Oxidationstufen aus den Spektren berechnen. Dazu müssen Differenzspektren gebildet und über bestimmte Bereiche integriert werden, wie im folgenden Abschnitt 4.4 beschrieben wird.

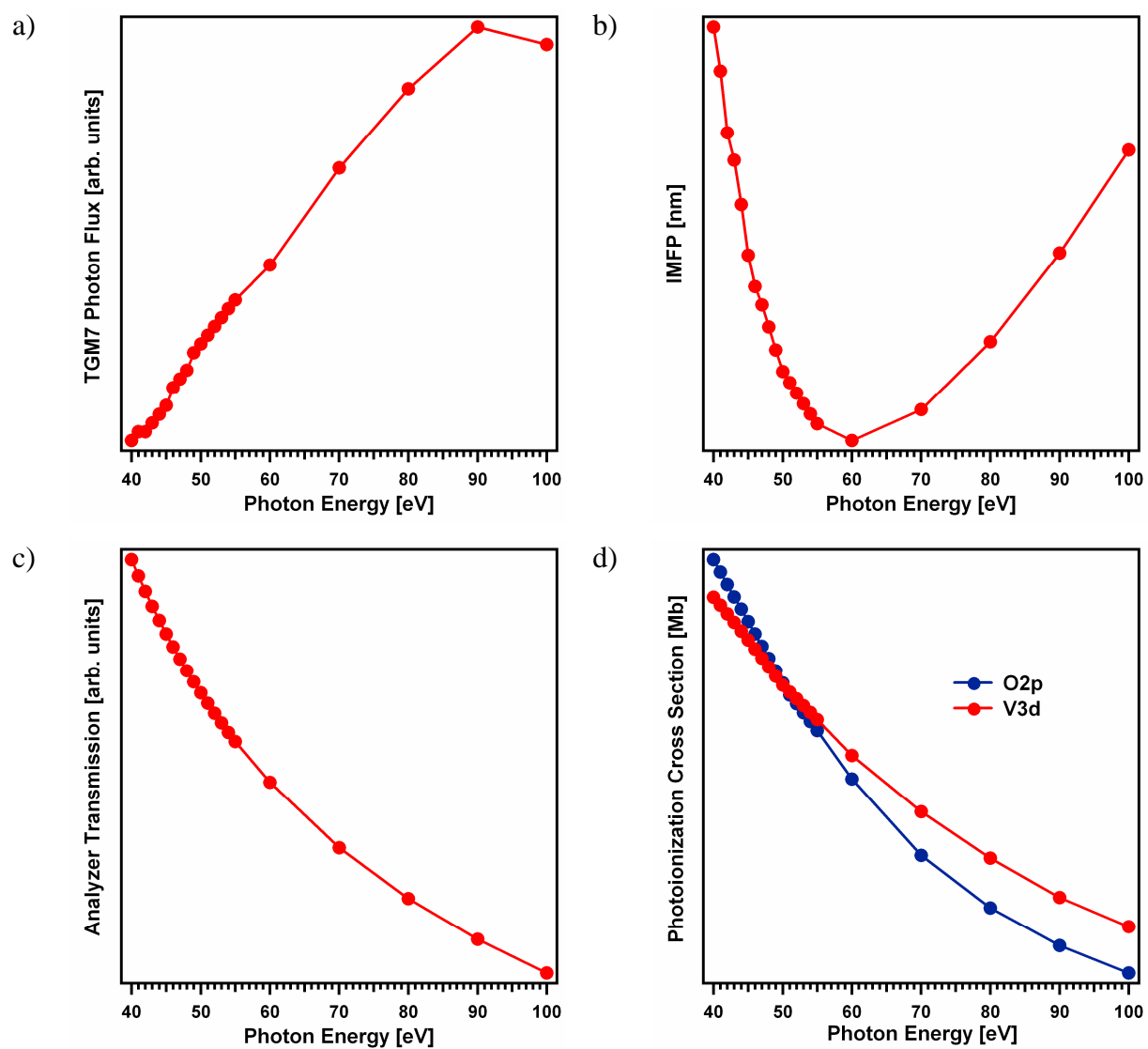


Abb. 4.11: Beiträge zur Photoelektronenintensität des Valenzbandes, für Details, siehe Text.

4.4 Vergleich der ResPES-Ergebnisse mit den DFT-Rechnungen

Im Folgenden werden die experimentellen Res-PES Ergebnisse mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen aus Kapitel 4.2 verglichen.

Experimentell wurde ein annähernd stöchiometrischer V_2O_5 -Einkristalls und eine abgeschiedene, leicht reduzierte, amorphe Dünnschicht mit ca. 4% Sauerstoffleerstellen untersucht. Dies resultiert in einer Stöchiometrie von $\text{V}_2\text{O}_{4.8}$, entsprechend der theoretisch berechneten Superzelle $\text{V}_{16}\text{O}_{39}$. Weiterhin wurde eine mit Natrium interkalierte amorphe Dünnschicht NaV_2O_5 untersucht.

Um den Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Daten instruktiver zu gestalten, wurden die partiellen Zustandsdichten der Atome über die kristallographischen Plätze gemittelt und mit einer Gaussfunktion mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 500 meV gefaltet um die Energieauflösung des Experiments zu simulieren.

4.4.1 V_2O_5 ($\approx\text{V}_4\text{O}_{10}$) Einkristall

Abb. 4.12 zeigt eine Serie von normierten Valenzbandspektren eines frisch gespaltenen V_2O_5 -Einkristalls in einem Energiebereich von 40 eV bis 100 eV. Der Untergrund wurde mittels Tougaard-Algorithmus bei $c = 150$ korrigiert. Mit XPS konnten für die Rumpfniveaus keine Signale von Oberflächenverunreinigungen detektiert werden, wobei die Spektren hier nicht gezeigt sind. Eine Emission bei einer Bindungsenergie von ca. 10 eV deutet allerdings auf eine geringe Menge an OH-Gruppen auf der Oberfläche hin.

Obwohl der Einkristall aufgrund seiner intrinsischen Stöchiometrie einen elektronischen Isolator darstellen sollte, konnte keine Aufladung der Probe während der Messung festgestellt werden, wie dies für einen elektrischen Isolator zu erwarten gewesen wäre. Die V 3d-Emission in der Bandlücke bei etwa 1,3 eV mit geringer Intensität deutet auf eine geringe Menge an Sauerstoffleerstellen im Kristall hin. Offensichtlich wird V_2O_5 unter UV-Bestrahlung sofort leicht reduziert. Es wurde jedoch keine weitere messbare Photoreduktion über die Zeit beobachtet. Die Intensität der Zustände in der Bandlücke ist von der Photonenenergie abhängig und erreicht ihr Maximum bei $h\nu = 54$ eV. Dies lässt auf eine Resonanzverstärkung des V 3d-Photoionisationsquerschnitts schließen.

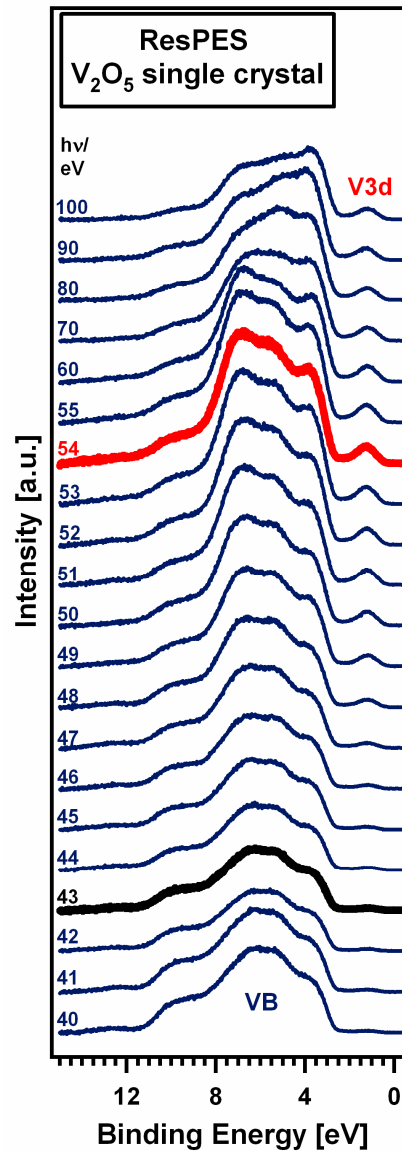


Abb. 4.12: ResPES Serie eines frisch gespaltenen V_2O_5 Einkristalls.

Um das Auftreten einer V 3p-V 3d-Resonanz zu beweisen, wurden die integrierten V 3d-Intensitäten gegen die Photonenenergie aufgetragen. Theoretisch lässt sich der erhaltene Kurvenverlauf mit einem Fanoprofil mit einer Energieschwelle von $E_0 = 48,25$ eV, einer Resonanzbreite von $\Gamma = 6,00$ eV und einem Asymmetriefaktor von $q = 1,00$ beschreiben, siehe Abb. 4.13.

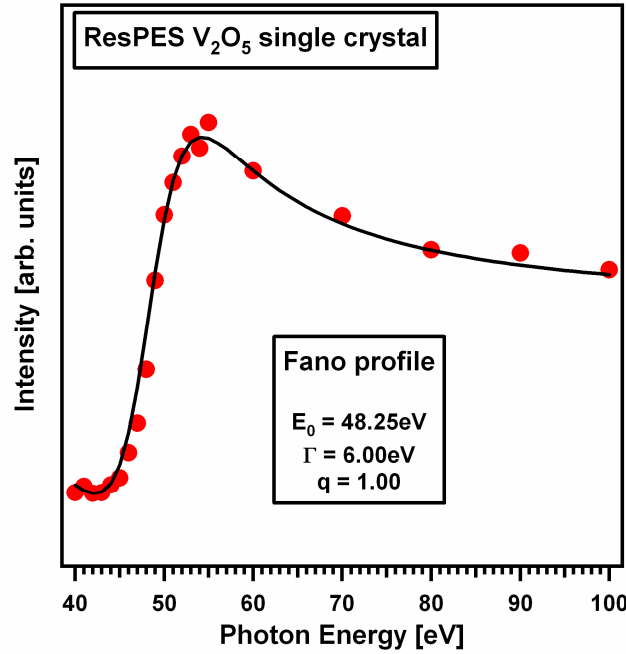


Abb. 4.13: Fanoprofil des V-3d Bandlückenzustandes eines V_2O_5 Einkristalls berechnet aus den Spektren in Abb. 4.12

Aus dem Fanoprofil ergibt sich ein Resonanzmaximum von $h\nu = 54$ eV (in-res) während man bei einer Energie von $h\nu = 43$ eV (off-res) keinen Resonanzeffekt feststellt.

Für diese beiden Energien ergibt sich aus Abb. 4.11d:

$$\frac{\sigma_{O2p}(h\nu = 43\text{eV})}{\bar{\sigma}(h\nu = 43\text{eV})} \approx \frac{\sigma_{V3d}(h\nu \approx 43\text{eV})}{\bar{\sigma}(h\nu \approx 43\text{eV})} \approx \frac{\sigma_{O2p}(h\nu = 54\text{eV})}{\bar{\sigma}(h\nu = 54\text{eV})} \approx \frac{\sigma_{V3d}(h\nu \approx 54\text{eV})}{\bar{\sigma}(h\nu \approx 54\text{eV})} \approx 1 \quad 4.2$$

Wenn man unter Berücksichtigung dieser Näherung das in-res Spektrum ($h\nu = 54$ eV) von dem off-res Spektrum ($h\nu = 43$ eV) subtrahiert, ergibt sich ein Differenzspektrum, bei dem die O 2p-Beiträge zum Valenzband eliminiert sind, und das nur die resonanzverstärkten V 3d-Anteile enthält. Das so erhaltene Differenzspektrum wird anhand des Fanoprofils auf die off-res Co 3d-Intensität normiert, woraus sich direkt die partielle Zustandsdichte des Vanadiums ergibt. Subtrahiert man wiederum die so erhaltene partielle Zustandsdichte des Vanadiums von dem off-res Spektrum ($h\nu = 43$ eV) erhält man die partielle Zustandsdichte des Sauerstoffs.

Die sich auf diese Weise aus den ResPES-Messungen ergebenden partiellen Zustandsdichten sind in Abb. 4.14a im Vergleich zu den DFT-Ergebnissen, Abb. 4.14b, gezeigt.

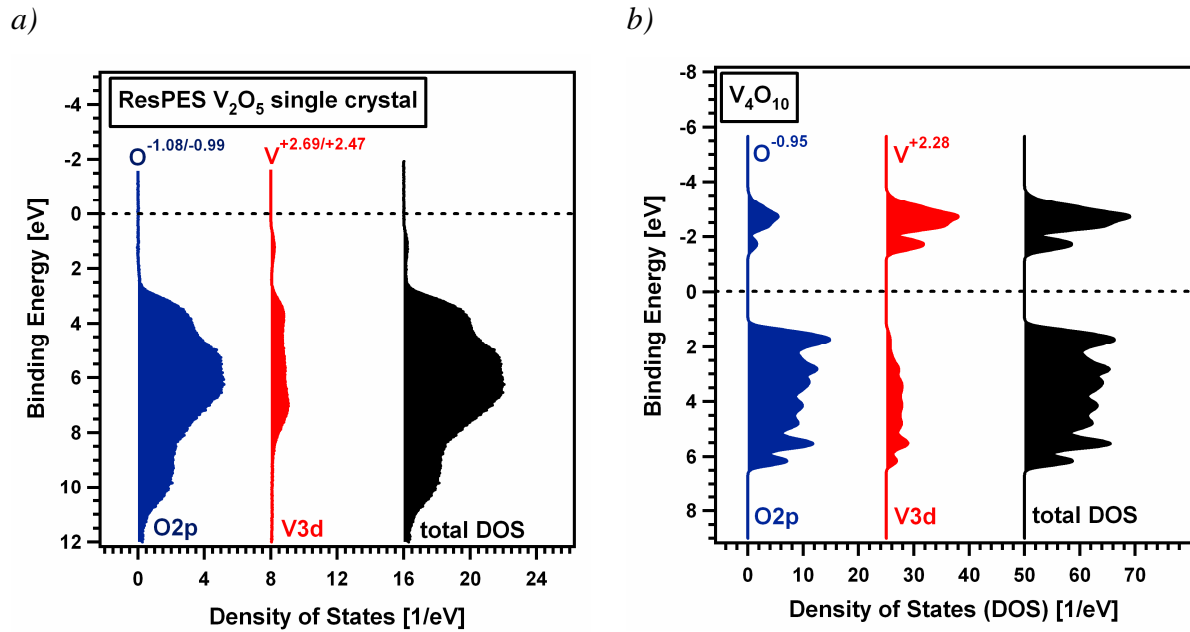


Abb. 4.14: (a) Experimentell bestimmte Zustandsdichte des Valenzbandes und (b) DFT-Zustandsdichte des Valenzbandes, jeweils mit den Partialladungen für V und O.

Der augenscheinlichste Unterschied zwischen Theorie und Experiment sind die O 2p-Zustände bei ca. 10 eV im Experiment, die auf die zuvor angesprochene OH-Verunreinigung zurückführen sind. Vernachlässigt man diese Beiträge zur Zustandsdichte, ergibt sich eine Valenzbandbreite von etwa 5,5 eV für beide Fälle. Weiterhin unterscheiden sich Abb. 4.14a und Abb. 4.14b in der Lage der Fermienergie, die einer Bindungsenergie von Null entspricht. Im Experiment liegt die Fermienergie (E_F) in der Nähe des Leitungsbandminimums, da die leichte Reduktion des Sauerstoffs, entsprechend des Modells in Kapitel 4.2.2 einen Elektronentransfer zum Vanadium entsprechend einer n-Dotierung zur Folge hat. Da hier nur eine äusserst geringe Sauerstoffleerstellenkonzentration vorliegt, wurden die experimentellen Ergebnisse des V_4O_{10} -Einkristalls mit stöchiometrischem V_4O_{10} ohne Sauerstoffleerstellen verglichen. Da sich jedoch keine Zustände in der Bandlücke befinden ist die Lage von E_F willkürlich solange E_F sich innerhalb der Bandlücke befindet.

Integriert man die in Abb. 4.14 gezeigten Zustandsdichten erhält man die effektiven Ladungen der verschiedenen Ionen und damit die effektiven Oxidationszustände. Aus der DFT-Rechnung ergeben sich effektive Oxidationsstufen von $\text{V}^{+2.38}\text{O}^{-0.95}_5$. Bei der Integration der experimentellen Zustandsdichten unter Vernachlässigung der OH-Beiträge erhält man effektive Oxidationsstufen von $\text{V}^{+2.47}\text{O}^{-0.99}_5$, was sehr gut mit den theoretischen Ergebnissen übereinstimmt.

4.4.2 $\text{V}_2\text{O}_{4.8}$ ($\approx \text{V}_{16}\text{O}_{39}$) Dünnschicht

Abb. 4.15 zeigt analog zu Abb. 4.12 eine Serie von Valenzbandspektren für unterschiedliche Photonenenergien einer abgeschiedenen, amorphen, leicht reduzierten $\text{V}_2\text{O}_{4.8}$ Dünnschicht. Die Messdaten wurden auf die gleiche Weise behandelt, wie für den V_2O_5 Einkristall beschrieben.

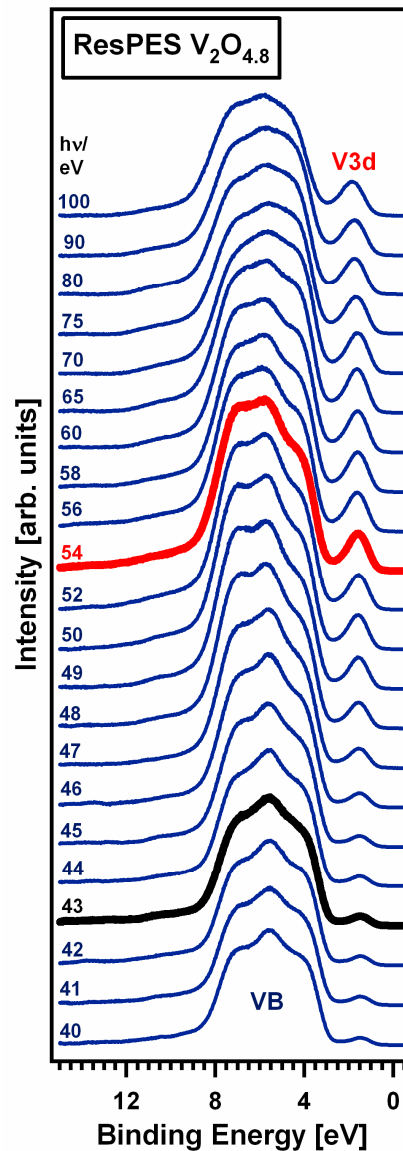


Abb. 4.15: ResPES Serie einer reinen $\text{V}_2\text{O}_{4.8}$ Dünnschicht

Der Hauptunterschied zur Spektrenserie in Abb. 4.12 sind die fehlenden OH⁻-Beiträge und die größere Intensität des V 3d-Bandlückenzustands. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen führt, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, zu einem Elektronentransfer zum Vanadium und damit zu einer stärkeren Besetzung der V 3d-Zustände. Die V 3d-Intensität als Funktion der

Photonenenergie zeigt Abb. 4.16. Ein Fitparameter des Fanoprofils, die Breite Γ , ist nur minimal, etwa 1 eV, größer verglichen mit dem V_2O_5 Einkristall. Die off-res Energie bei 43 eV und die in-res Energie bei 54 eV entsprechen der V_2O_5 Einkristallmessung. Daher wurden die experimentellen partiellen Zustandsdichten für V und O auf die gleiche Weise erstellt wie für den V_2O_5 Einkristall.

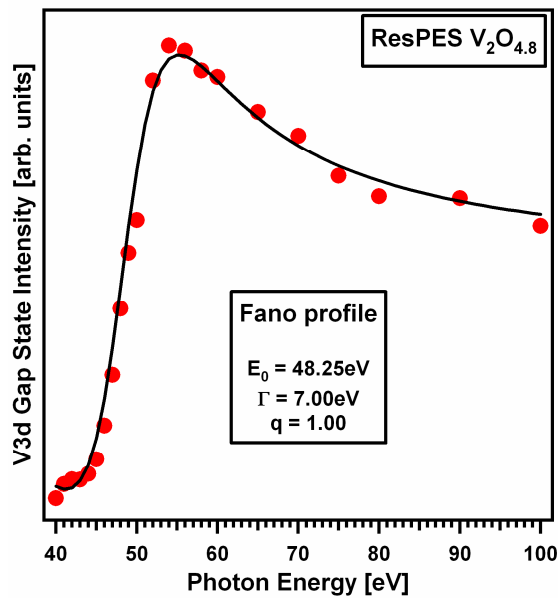
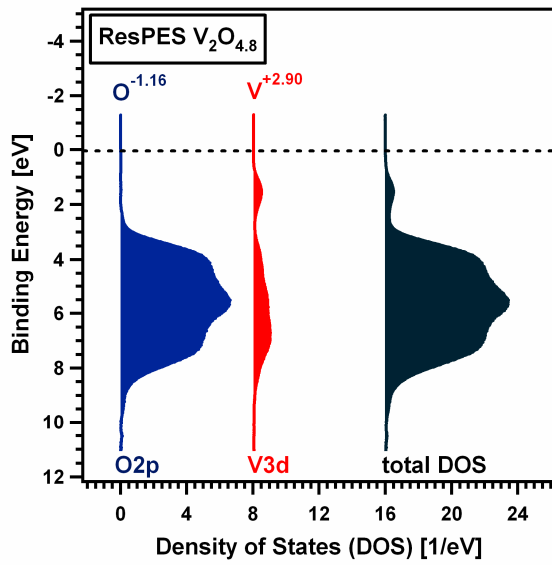


Abb. 4.16: Fanoprofil des V-3d Bandlückenzustandes einer $\text{V}_2\text{O}_{4.8}$ Dünnschicht berechnet aus den Spektren in Abb. 4.15

Die Reduktion des Vanadiums beim Entstehen von Sauerstoffleerstellen sollte eine größere Kovalenz der V-O-Bindung zur Folge haben. Die DFT-Rechnungen für $\text{V}_{16}\text{O}_{39}$ ergeben eine minimal ionischere Bindung verglichen zur V_2O_5 -Rechnung. Dies lässt sich jedoch durch die Verwendung des größeren U -Parameters erklären.

Im Experiment ist die Zunahme des ionischen Bindungscharakters jedoch deutlich. Verglichen mit der V_2O_5 -Einkristall-Messung ändert erhält man $\text{V}^{+2,90}$ an Stelle von $\text{V}^{+2,47}$ und $\text{O}^{-1,15}$ an Stelle von $\text{O}^{-0,99}$. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die theoretisch angenommene Struktur die dünnen Schichten dieses Systems nicht gut genug widerspiegelt. Hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

a)



b)

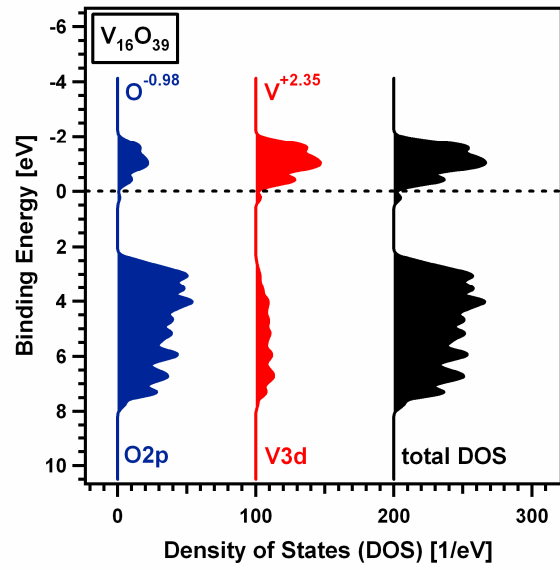


Abb. 4.17: (a) Experimentell bestimmte Zustandsdichte des Valenzbandes und (b) DFT-Zustandsdichte des Valenzbandes, jeweils mit den Partialladungen für V und O.

4.4.3 NaV_2O_5 -Dünnschicht

Die Serie von Valenzbandspektren für die Natrium-interkalierte NaV_2O_5 -Dünnschicht ist in Abb. 4.18 gezeigt. Die Serie ähnelt sehr der für $\text{V}_2\text{O}_{4,8}$ in Abb. 4.15 zeigt aber Unterschiede in den V 3d-Intensitäten.

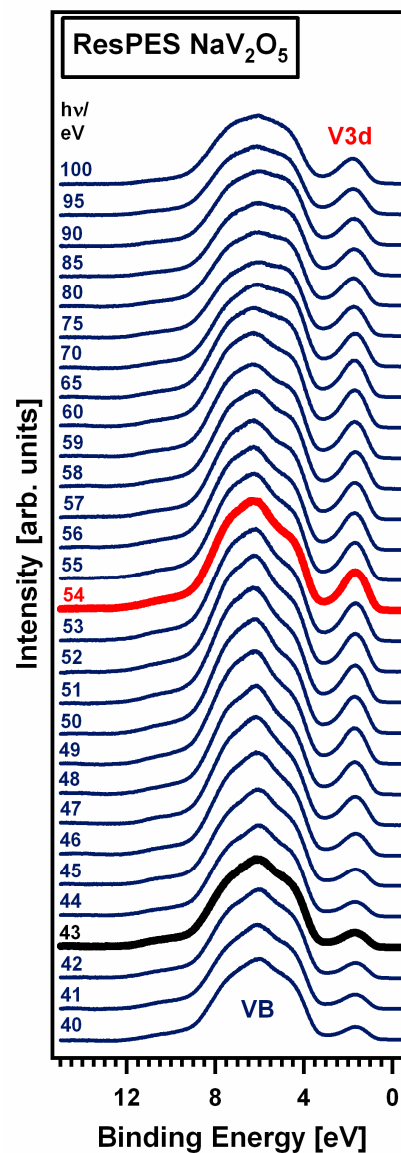


Abb. 4.18: ResPES Serie einer amorphen Natrium-interkalierten NaV_2O_5 -Dünnschicht

Die Parameter des Fanofits, gezeigt in Abb. 4.19, sind leicht unterschiedlich. Die Schwellenenergie liegt bei $E_0 = 47,75$ eV, die Breite der Resonanz bei $\Gamma = 6,00$ eV und der

Assymetrieparameter bei $q = 1,3$. Die off-res und in-res Energien liegen - wie bei V_2O_5 und $V_2O_{4,8}$ - bei 43 eV bzw. 54 eV.

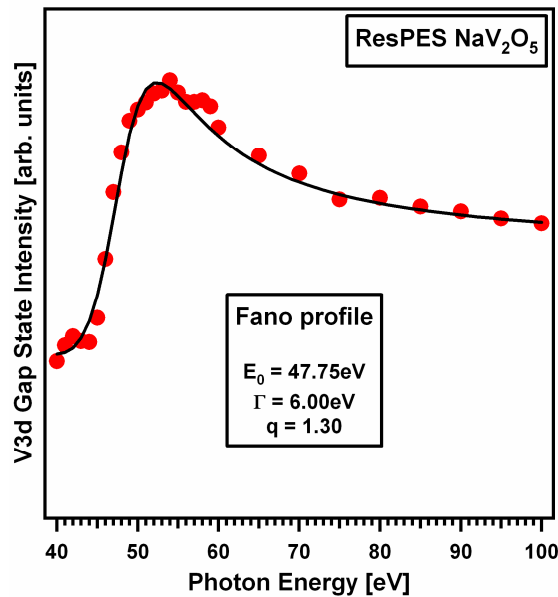


Abb. 4.19: Fanoprofil des V 3d-Bandlückenzustandes einer NaV₂O₅ Dünnschicht berechnet aus den Spektren in Abb. 3.17.

Die partiellen Zustandsdichten der O 2p- und V 3d-Valenzbänder und die Partialladungen wurden wie bei V_2O_5 bestimmt und sind in Abb. 4.20a gezeigt. Die Übereinstimmung zu den theoretisch berechneten partiellen Zustandsdichten, siehe Abb. 4.20b, ist sehr gut. Auch die experimentell bestimmten Partialladungen von $\text{Na}^{+1,00}\text{V}_2^{+1,98}\text{O}_5^{-0,99}$ stimmen gut mit den theoretisch berechneten von $\text{Na}^{+0,87}\text{V}_2^{+2,28}\text{O}_5^{-1,09}$ überein. Während der Interkalation wird etwa die Hälfte der Na 3s-Elektronen zu den Vanadium-Ionen transferiert, während die andere Hälfte den Sauerstoffoktaedern zugeordnet werden können.

Die XPS-Daten von Wu *et al.* zeigen zwei Maxima im V 2p Spektrum, die V^{4+} und V^{5+} zugewiesen wurden.[91] Daraus folgt, dass die zusätzliche Ladung nur einen Teil der Vanadiumatome reduziert. Zum Vergleich wird daher die Rechnung mit zwei verschiedenen kristallographischen Vanadiumplätzen herangezogen.

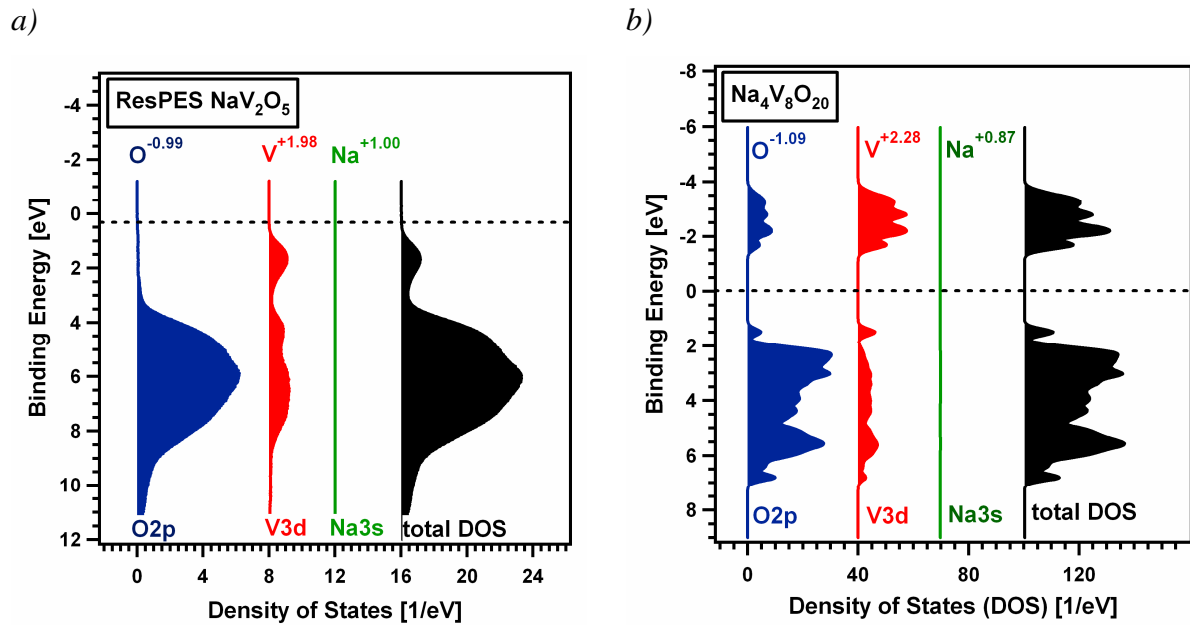


Abb. 4.20: (a) Experimentell bestimmte Zustandsdichte des Valenzbandes und (b) DFT-Zustandsdichte des Valenzbandes, jeweils mit den Partialladungen für V und O.

4.5 XANES Untersuchung der unbesetzten Zustände in $\text{NaV}_2\text{O}_{4,8}$ - und NaV_2O_5 -Dünnschichten

Um die Änderung der Elektronenstruktur von V_2O_5 bei der Interkalation mit Natrium zu untersuchen, wurden auch XANES-Experimente durchgeführt.

Hierfür wurden Messungen am BESSY II-Strahlrohr U49/II PGM2 durchgeführt, siehe Abschnitt 3.2.6.

Durch die Einlagerung von Natrium wird nicht nur die Lage der unbesetzten Endzustände verändert, sondern auch die besetzten Anfangszustände, in diesem Fall die V 2p- und O 1s-Zustände. Begründet werden kann dies durch den Ladungstransfer des Natrium 3s-Valenzelektrons, was zu einer Interkalations-bedingten Reduktion des Vanadiums führt. In Abb. 4.2 sind die V-L und O-K XANES Spektren für $\text{V}_2\text{O}_{4,8}$ und NaV_2O_5 gezeigt. Aus diesen Spektren wurde ein Differenzspektrum erzeugt, welches die Änderung der Zustandsdichte bei der Interkalation von Natrium zeigt. Offensichtlich ist die einzige Information, die man aus der Spin-Bahn-aufgespaltenen V-L-Kante gewinnen kann, die veränderte Verteilung der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Vanadium-Ions, da alle Signale unterhalb E_F zu

finden sind. Im Gegensatz dazu sind die neuen Merkmale der O-K-Kante allesamt oberhalb von E_F . Dies zeigt den Einfluss der Natrium-Einlagerung auf die unbesetzten Leitungsbandszustände.

Die Überlagerung der V-L_{III}, V-L_{II}, O-K und V-L_I Kante macht das XA Spektrum von V_2O_5 so komplex, dass eine ordentliche Entfaltung in Bezug auf die unbesetzten Zustände nicht möglich ist.

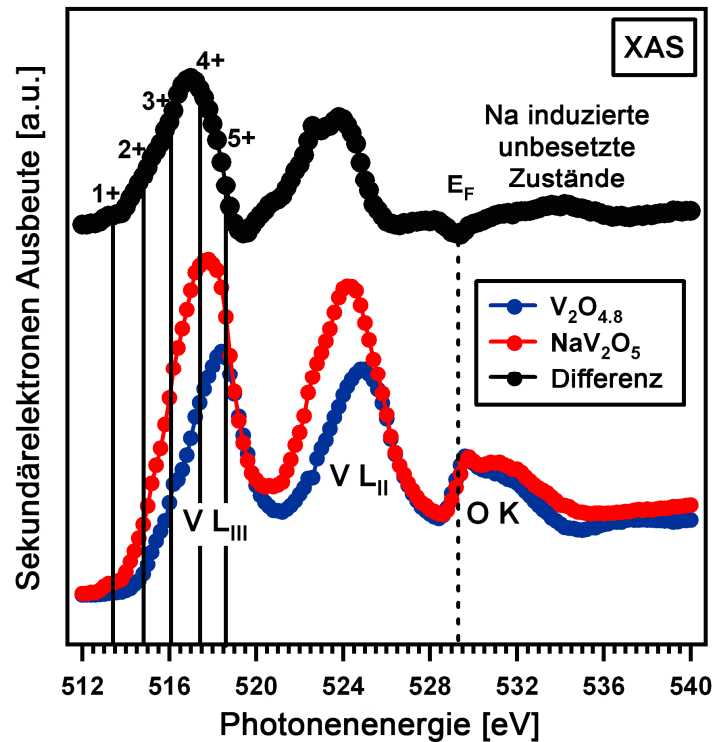


Abb. 4.21: V-L und O-K XANES Spektrum von $V_2O_{4,8}$ - und NaV_2O_5 -Dünnschichten. Das Differenzspektrum zeigt die Änderung der besetzten (Anfangs-) und unbesetzten (End-) Zuständen bei der Interkalation von Natrium.

4.6 Diskussion

In diesem Abschnitt wurde die Analyse der Elektronenstruktur von V_2O_5 , reduziertem $V_2O_{4,8}$ und Natrium-interkaliertem NaV_2O_5 beschrieben. Hierbei wurden experimentelle Daten aus den ResPES-Untersuchungen mit den aus der DFT berechneten partiellen Zustandsdichten, effektiven Ladungen and effektiven Oxidationsstufen verglichen. Außerdem wurden noch XANES-Untersuchungen an $V_2O_{4,8}$ - und NaV_2O_5 -Dünnschichten durchgeführt. Als Proben wurden ein V_2O_5 -Einkristall, amorphe $V_2O_{4,8}$ PVD-Dünnschichten und Natrium-Gasphasen-interkalierte amorphe PVD-Dünnschichten von NaV_2O_5 verwendet.

Die experimentellen ResPES-Ergebnisse der partiellen Zustandsdichte für den V_2O_5 -Einkristall stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen überein, obwohl durch die UV-Einstrahlung eine geringe Konzentration an Sauerstoffleerstellen im Kristall erzeugt wurde. Eine Übereinstimmung zeigt sich auch für die experimentell bestimmten Partialladungen und die berechneten Baderladungen. Vergleicht man V_2O_5 und NaV_2O_5 , so ergibt sich für Theorie und Experiment der gleiche Trend, nämlich die Reduktion des Vanadiums bei Natrium-Einlagerung. NaV_2O_5 weist ein magnetisches Moment an den Vanadium-Ionen auf. Hieraus resultiert eine antiferromagnetische Ordnung der Kristallstruktur. Dies wiederum hat eine energetische Trennung der V 3d-Zustände in dem Bereich zur Folge, wo bei V_2O_5 die Bandlücke lag. Dies wird auch experimentell beobachtet. Bei der Natrium-Interkalation findet ein Ladungstransfer des Na 3s-Elektrons in das Wirtsmaterial statt. Ein Teil der Ladung fließt in die V 3d-artigen Zustände in der Bandlücke und reduziert das Vanadiumion. Ein anderer Teil zeigt sich als delokalisierte Ladung an den umgebenden Sauerstoffoktaedern.

Für die $\text{V}_2\text{O}_{4,8}$ Dünnschicht zeigt sich nur eine prinzipielle Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus Theorie und Experiment. Die Reduktion von V_2O_5 führt zu Sauerstoffleerstellen, die n-dotierte Zustände in der Elektronenstruktur zur Folge haben. Dies wird konsistent durch Theorie und Experiment bestätigt. Die neu besetzten 3d-Zustände sind energetisch von den übrigen Leitungsbändern abgespalten. Sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Ergebnisse zeigen - unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler - eine mehr oder weniger unveränderte Ionizität verglichen mit der stöchiometrischen Verbindung. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, auch um Aufschluss darüber geben, ob es sich bei der theoretisch bestimmten Anordnung der Atome tatsächlich um die Struktur der experimentell untersuchten dünnen Schichten handelt.

5 Li_xCoO_2

In den folgenden Abschnitten, sollen die aus den Untersuchungen von $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Na}$ gewonnenen Erkenntnisse auf die Interkalationsverbindung LiCoO_2 angewendet werden. Betrachtet werden die beiden Randphasen LiCoO_2 und CoO_2 sowie das teilinterkalierte System Li_xCoO_2 mit $0 < x < 1$.

5.1 LiCoO_2

5.1.1 Kristallstruktur

Kristallstruktur von LiCoO_2

Die Kristallstruktur von LiCoO_2 ist einer Familie von Verbindungen LiMO_2 mit $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ zuzuordnen. Die Kristallstruktur ist abhängig von den Synthesebedingungen und man unterscheidet zwischen Tieftemperatur- LiCoO_2 (LT) und Hochtemperatur LiCoO_2 (HT)

HT- LiCoO_2

Bei Synthesetemperaturen oberhalb 800°C kristallisiert HT- LiCoO_2 , eine rhomboedrische Schichtstruktur, $R\bar{3}m$, die dem $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Strukturtyp entspricht. Die Struktur von HT- LiCoO_2 wurde in der Literatur schon 1958 von Johnston *et al.* beschrieben und wurde seitdem immer wieder untersucht.[100-102]

Die Schichtstruktur kann als zwei sich durchdringende kubisch flächenzentrierte (fcc) – Gitter beschrieben werden, wobei eines aus Sauerstoffatomen in einer ABCABC Stapelfolge, das andere aus alternierenden (111)-Ebenen von Lithium und Kobalt besteht, welche die Oktaederlücken des Sauerstoffgitters besetzen. Eine solche Anordnung der Ionen wurde von Delmas *et al.* als O3-Schichtstruktur klassifiziert.[103]

In der $R\bar{3}m$ - Gruppe bleiben die Lithium- und Kobalt-Plätze fest in der NaCl-Struktur, die (111)-Ebenen des Sauerstoffs können jedoch in [111]-Richtung relaxieren. Die negative Abweichung des relativen O_z -Gitterparameters von 0,25 führt zu einer Verzerrung der die Kationen umgebenden Sauerstoffoktaeder. Die LiO_6 -Oktaeder sind aufgeweitet mit einer Li-O-Bindungslänge von $2,067 \text{ \AA}$ und zwei O-O Bindungslängen von $2,830 \text{ \AA}$ und $3,013 \text{ \AA}$. Die CoO_6 -Oktaeder sind gestaucht mit einer Co-O Bindungslänge von $1,963 \text{ \AA}$ und O-O Abständen von $2,830 \text{ \AA}$ und $2,791 \text{ \AA}$.

Die Struktur lässt sich durch eine primitive rhomboedrische oder eine hexagonale Einheitszelle beschreiben, siehe Abb. 5.1a und b. Zur Beschreibung der Struktur wird häufiger die hexagonale Aufstellung verwendet, da hier die Schichtstruktur besser erkennbar ist.

Die Atompositionen und Strukturparameter wurden im Teilprojekt B4 des Sonderforschungsbereichs 595 unter Leitung von Dr. PD H. Ehrenberg bestimmt und sind für die hexagonale und rhomboedrische Aufstellung in den Tabellen Tab. 5.1 und Tab. 5.2 im Vergleich mit DFT Ergebnissen aufgelistet. Die Optimierung der Gitterparameter und Atompositionen erfolgte mit VASP unter Verwendung des GGA-Funktional nach Perdew *et al.*[53]

Tab. 5.1: Kristallographische Daten von LiCoO_2 in der hexagonalen Aufstellung

Gitterkonstanten [Å]		a	2,82982	
		b	2,82982	
		c	14,11900	
Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Li	(3a)	0,00000	0,00000	0,00000
Co	(3b)	0,00000	0,00000	0,50000
O	(6c)	0,00000	0,00000	0,24378

Tab. 5.2 Vergleich von experimentell bestimmten(schwarze Schrift) und theoretisch berechneten (blaue Schrift) kristallographischen Daten von LiCoO_2 in der rhomboedrische Aufstellung

Gitterkonstanten [Å]			Experiment	Theorie
		a	4,98185	4,96669
		b	4,98185	4,96669
		c	4,98185	4,96669
Atom	Wyckoff-Position	x_{Exp} x_{Theo}	y_{Exp} y_{Theo}	z_{Exp} z_{Theo}
Li	(1a)	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00000	0,00000
Co	(1b)	0,50000	0,50000	0,50000
		0,50000	0,50000	0,50000
O	(2c)	0,24378	0,24378	0,24378
		0,23893	0,23893	0,23893

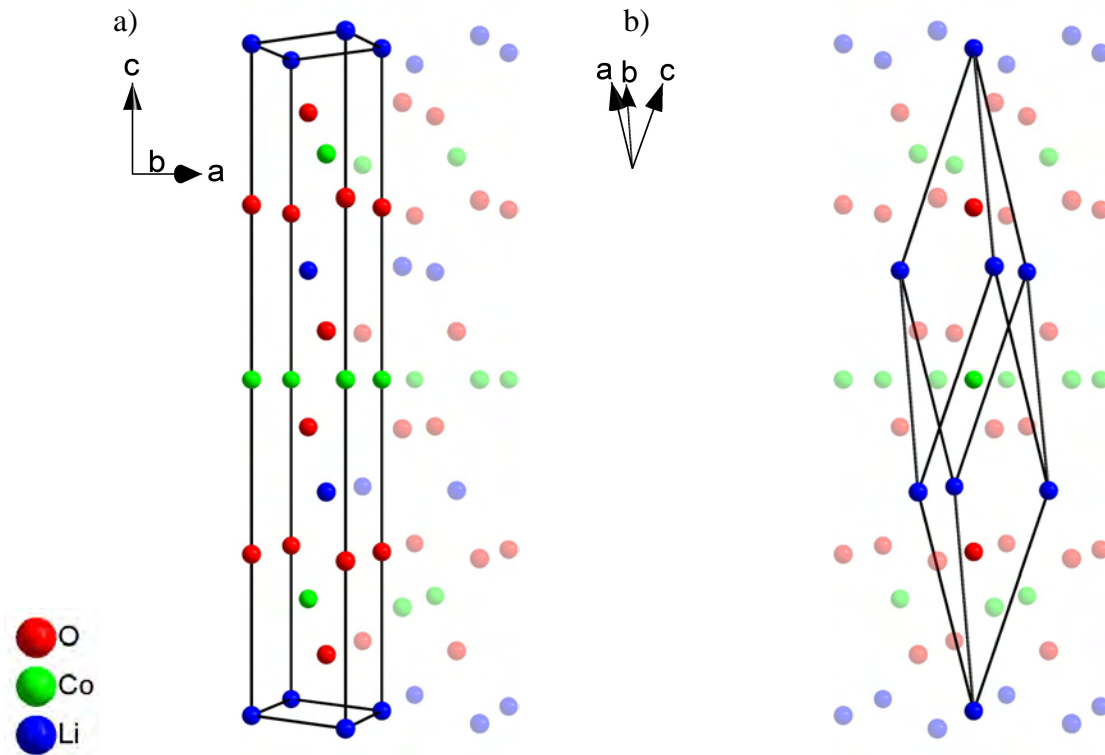


Abb. 5.1: Kristallstruktur von HT- LiCoO_2 . a) hexagonale Aufstellung, b) rhomboedrische Aufstellung

LT- LiCoO_2

Bei Synthesetemperaturen von etwa 400°C wird eine kubische, spinellartige Modifikation der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ vorgeschlagen, die in der Literatur als LT- LiCoO_2 beschrieben wird.[104] Eine weitere Verfeinerung der Beugungsdaten zeigt jedoch, dass die Struktur auch als rhomboedrische Schichtstruktur der Raumgruppe $R\bar{3}m$ analog der HT-Modifikation beschrieben werden kann.[105, 106] Aus den Neutronenbeugungsexperimenten von Gummow *et al.*[107] geht hervor, dass LT- LiCoO_2 keine ideale Schichtstruktur zeigt, sondern dass etwa 6% der Kobaltionen die oktaedrischen Gitterplätzen in den Lithiumschichten besetzen.

Für die elektrochemischen Eigenschaften - und damit auch für den Einsatz in Batteriematerialien - ergeben sich, auch strukturell bedingt, deutliche Unterschiede. Während die Kapazität für die erste Entladung für HT- LiCoO_2 bei 130-140 mAh/g liegt, sind es bei LT- LiCoO_2 nur etwa 80 mAh/g.

Aufgrund der ungeordneten Struktur und der schlechteren elektrochemischen Eigenschaften von LT-LiCoO_2 für den Einsatz als Batteriematerial wird in dieser Arbeit nur HT-LiCoO_2 untersucht und mit LiCoO_2 ist immer die HT-Modifikation gemeint.

5.1.2 Theoretische Ergebnisse: Berechnung der Elektronenstruktur von LiCoO_2

In Abb. 5.2 ist die berechnete Bandstruktur von LiCoO_2 für die drei unterschiedlichen Funktionale GGA, GGA + U und B3LYP dargestellt. Eine genaue Beschreibung der Funktionale erfolgte in Kapitel 3.1.

Die Fermienergie E_F ist der Nullpunkt der Energieskala und wurde willkürlich als die Mitte der optischen Bandlücke definiert. Die Anordnung der Bänder sieht man am deutlichsten in der GGA-Rechnung, siehe Abb. 5.2a. Der Verlauf der Bänder in dieser Arbeit ist dem aus den LDA-Rechnungen von Czyzyk *et al.*[108] sehr ähnlich.

Die sechs Bänder zwischen -8 eV und -3 eV sind die 2p-artigen Bänder des Sauerstoffs. Diese Bänder sind durch eine kleine Energielücke von etwa 0,7 eV von drei besetzten 3d-artigen Bändern des Kobalts getrennt, die im Energiebereich zwischen -2 eV und -1 eV liegen. Diese kleine Energielücke verschwindet bei der Verwendung der anderen Funktionale. Für GGA + U korreliert die Überlappung der O 2p-artigen Bänder mit den Co 3d-artigen Bändern direkt mit dem gewählten U -Parameter, wobei ein größerer U -Parameter eine stärkere Überlappung zur Folge hat, wie in Abb. 5.2b und c zu sehen ist. Auch die Größe der optischen Bandlücke hängt stark vom verwendeten Funktional ab. Es ist bekannt, dass das GGA Funktional die Bandlücke unterschätzt[86]. Wie zu erwarten, ist die berechnete Bandlücke von 1,2 eV deutlich kleiner als der experimentell gefunden Wert von 2,1 eV.[109] Verwendet man das GGA + U -Funktional, ist die Bandlücke sehr stark vom gewählten U -Parameter abhängig.

Der von Zhou *et al.*[30] vorgeschlagene U -Parameter von $U = 4,91$ eV für die Co 3d Zustände im LiCoO_2 ergibt eine zu große Bandlücke von 2,7 eV. Benutzt man U als variablen Parameter und passt ihn an die experimentell gefundene optische Bandlücke an, ergibt die Rechnung mit $U = 2,9$ eV den experimentellen Wert der Bandlücke von 2,1 eV. Wie man im folgenden Abschnitt 5.1.3 sehen kann, erhält man mit einem gewählten U -Parameter von $U = 2,9$ eV nicht nur die experimentelle Bandlücke, sondern auch die beste Übereinstimmung für die experimentell bestimmte Zustandsdichte, siehe Abb. 5.8. Eine Rechnung unter

Verwendung des Hybrid-Funktional B3LYP ergibt eine optische Bandlücke von 4,2 eV, die signifikant über dem experimentellen Wert liegt.

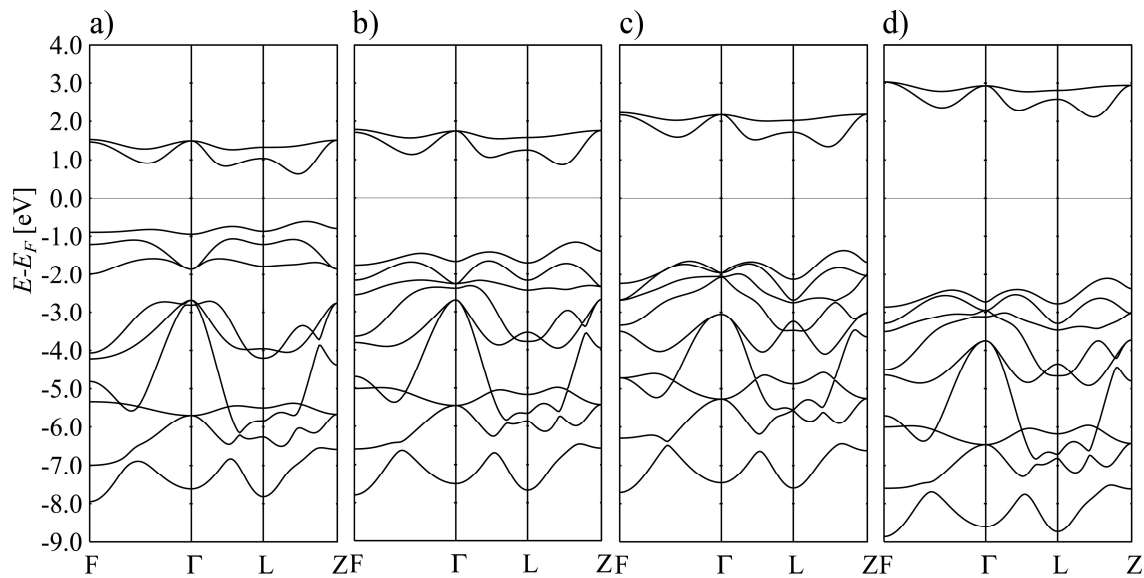


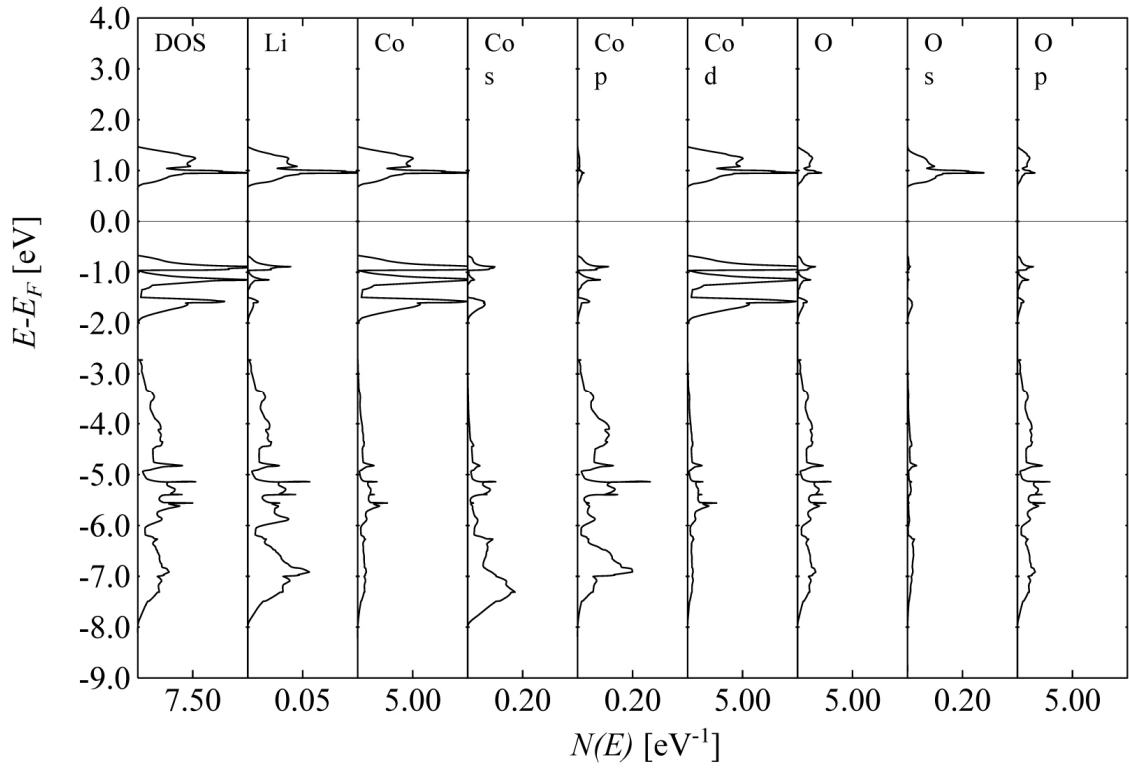
Abb. 5.2: Elektronische Bandstruktur von LiCoO_2 entlang ausgewählter Symmetrielinien nach Bradley und Cracknell [87], für eine trigonale Zelle. Die Fermi-Energie ist der Nullpunkt der Energieskala. (a) GGA, (b) GGA + U ($U = 2,9$ eV), (c) GGA + U ($U = 4,91$ eV), (d) B3LYP

Der Bindungscharakter lässt sich sehr gut anhand der partiellen Zustandsdichten $n_v(E)$ analysieren, die in Abb. 5.3 zu sehen sind. Hierbei ist die unterschiedliche Skalierung der einzelnen Spalten zu beachten.

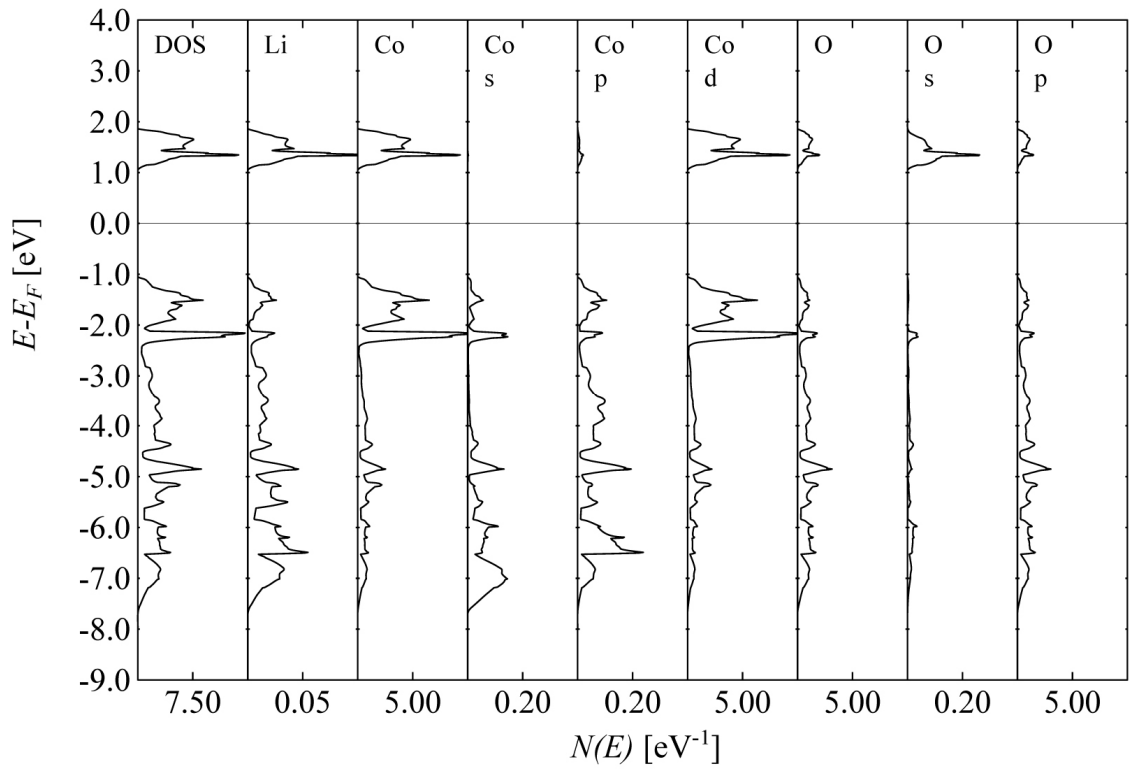
Als erstes fällt auf, dass so gut wie keine Amplitude am Lithium zu sehen ist. Dies unterstützt das Bild eines fast rein ionischen Zustands des Lithiums in dieser Verbindung.

Im Energiebereich der 2p-artigen Zustände des Sauerstoffs (GGA: -8 eV bis -2,6 eV; GGA + U , $U = 2,9$ eV: -7,5 eV bis -2,3 eV; GGA + U , $U = 4,91$ eV: -7,5 eV bis -2,9 eV; B3LYP: -9 eV bis -3,5 eV) sieht man ausgeprägte Amplituden in der partiellen Zustandsdichte des Kobalts. Umgekehrt zeigt der Sauerstoff auch Zustände im Energiebereich der 3d-artigen Zustände des Kobalts (GGA: -0,6 eV - -2 eV; GGA + U , $U = 2,9$ eV: -1 eV bis 2,3 eV; GGA + U , $U = 4,91$ eV: -1,3 eV bis 2,9 eV; B3LYP: -2,1 eV - 3,5 eV). Dies lässt auf einen kovalenten Beitrag zur chemischen Bindung schließen.

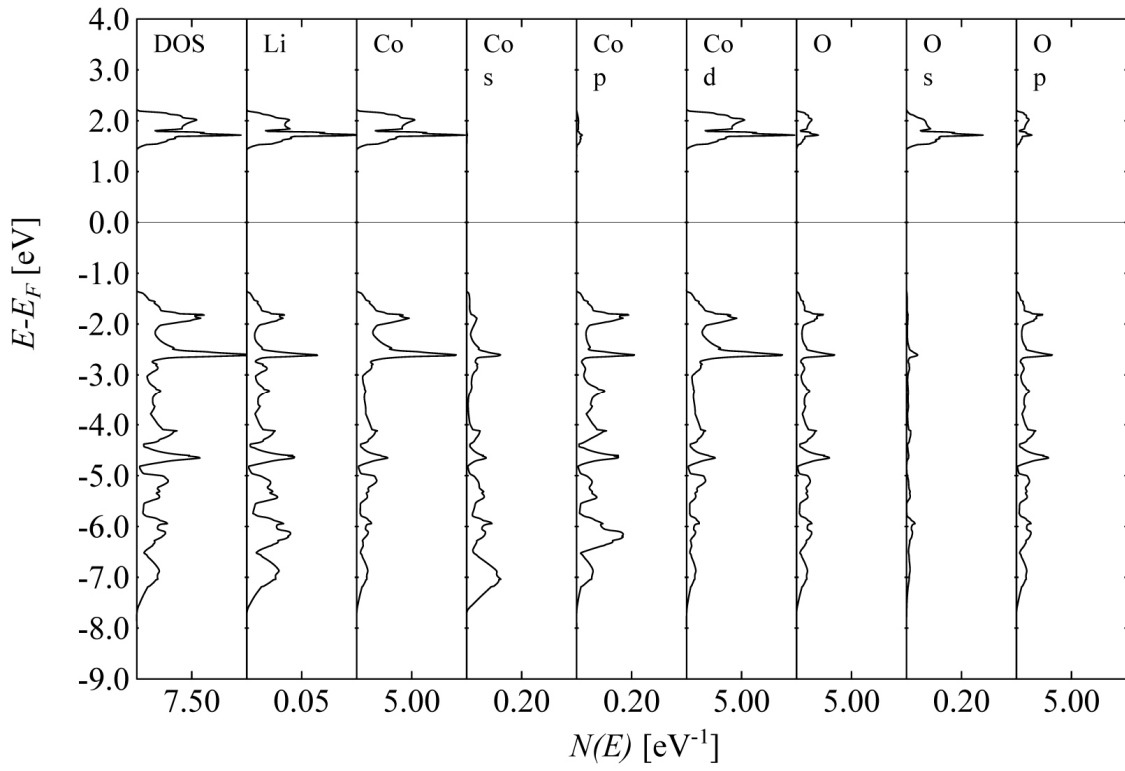
(a)



(b)



(c)



(d)

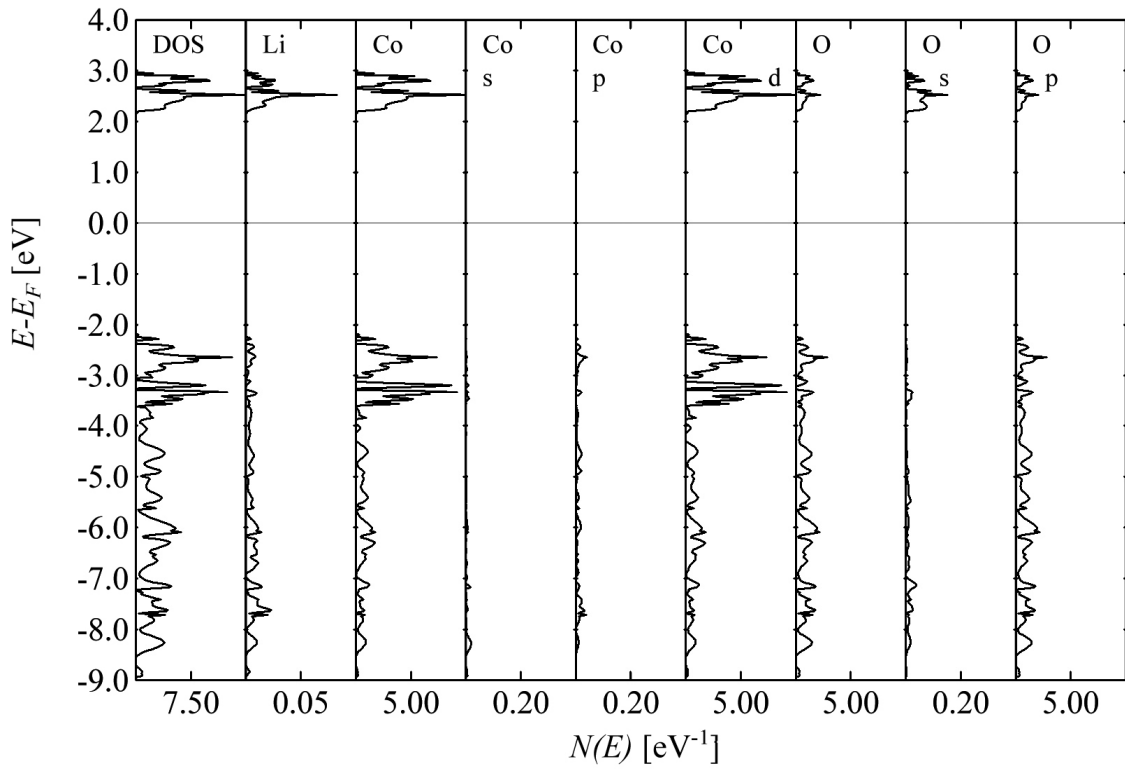


Abb. 5.3: Gesamt DOS and partielle DOS $n_v(E)$, $v = \text{Li, Co und O}$ von LiCoO_2 . (a) GGA, (b) GGA+U ($U = 2.7$ eV), (c) GGA+U ($U = 4.91$ eV), (d) B3LYP

Den teilweise kovalenten Bindungscharakter zwischen Sauerstoff und Kobalt sieht man auch sehr gut in einem Ladungsdichteplot $\rho(\mathbf{r})$ in Abb. 5.4. Die Ladungsdichteverteilung der Valenzzustände wird exemplarisch für die GGA + U Rechnung mit $U = 2,9$ eV gezeigt. Zur besseren Verdeutlichung wird in Abb. 5.4. die Ladungsdichte für 3 unterschiedliche Energiebereiche dargestellt, die anhand von Abb. 5.3b festgelegt wurden. Abb. 5.4a zeigt den Energiebereich von -8 eV bis -2,5 eV, in dem man deutlich die kovalenten Co-O-Bindungen als Ladungsbrücken zwischen den grünen Kobalt- und den roten Sauerstoffatomen erkennen kann. Im Energiebereich von -2,5 eV bis -1 eV, siehe Abb. 5.4.b, befinden sich hauptsächlich t_{2g} -artige Zustände des Sauerstoffs. Die Keulen der Co 3d-Orbitale zeigen hier, wie zu erwarten, zwischen die benachbarten Sauerstoffatome. Die unbesetzten e_g^* -artigen Zustände des Kobalts im Energiebereich von 1 eV bis 2 eV sind in Abb. 5.4c zu sehen. Hier zeigen die Keulen der Co 3d-artigen Orbitale direkt auf die umgebenden Sauerstoffatome.

In allen drei Abb. 5.4a-c lässt sich keine Ladungsdichte in der Umgebung der blau gefärbten Lithiumatome erkennen.

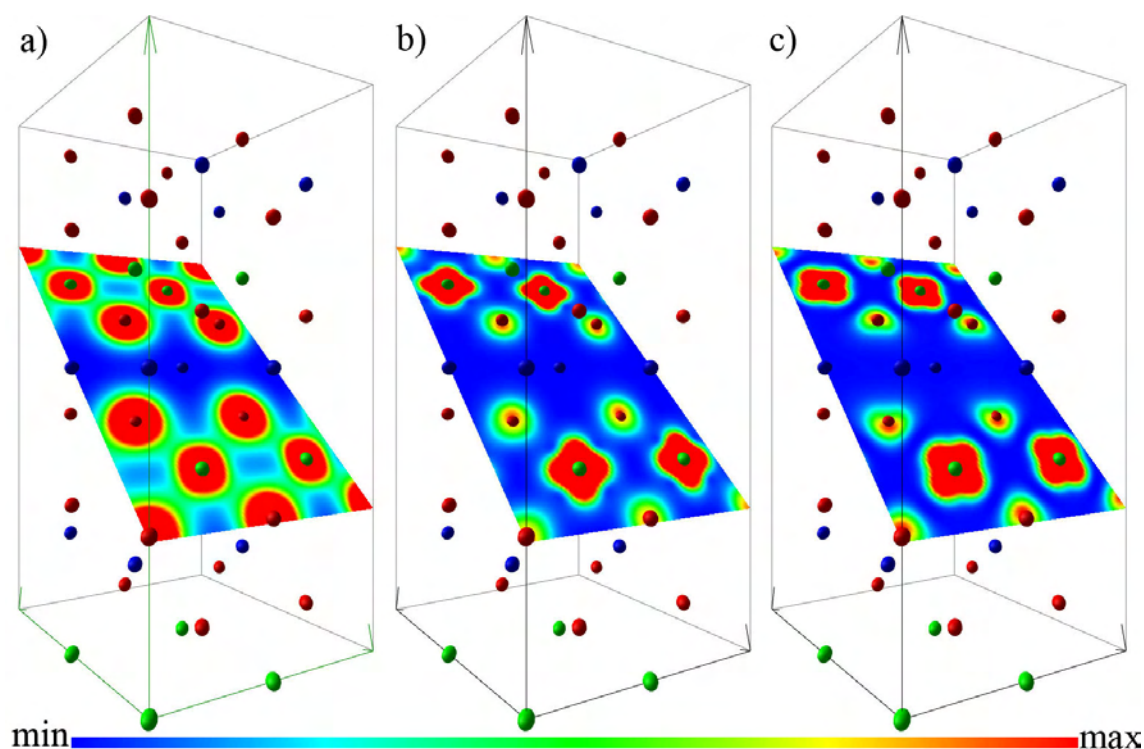


Abb. 5.4: Ladungsdichte von LiCoO_2 für die GGA+ U Rechnung mit $U = 2.9$ eV im Energiebereich von a) -8 eV bis -2.5 eV (kovalente Bindung) b) -2.5 eV to -1 eV (t_{2g}) and c) 1 eV to 2 eV (e_g^*). Li Atome sind blau, Co Atome grün und O Atome rot dargestellt..

Für eine noch detailliertere Analyse der chemischen Bindung sind in Abb. 5.5 die partiellen Ladungsdichten für jedes der in Abb. 5.2 gezeigten Bänder dargestellt. Die Schnittebene wurde analog Abb. 5.4 gewählt. Die Ladungsdichte der beiden unbesetzten Bänder,

bezeichnet mit 1 und 2, zeigt Co 3d-artige Orbitale, deren Keulen direkt auf die umliegenden Sauerstoffatome gerichtet sind. Dies entspricht den e_g^* -Orbitalen eines Übergangsmetall-Ions in einer perfekt oktaedrischen Sauerstoffumgebung im Molekülorbital(MO)-Bild.

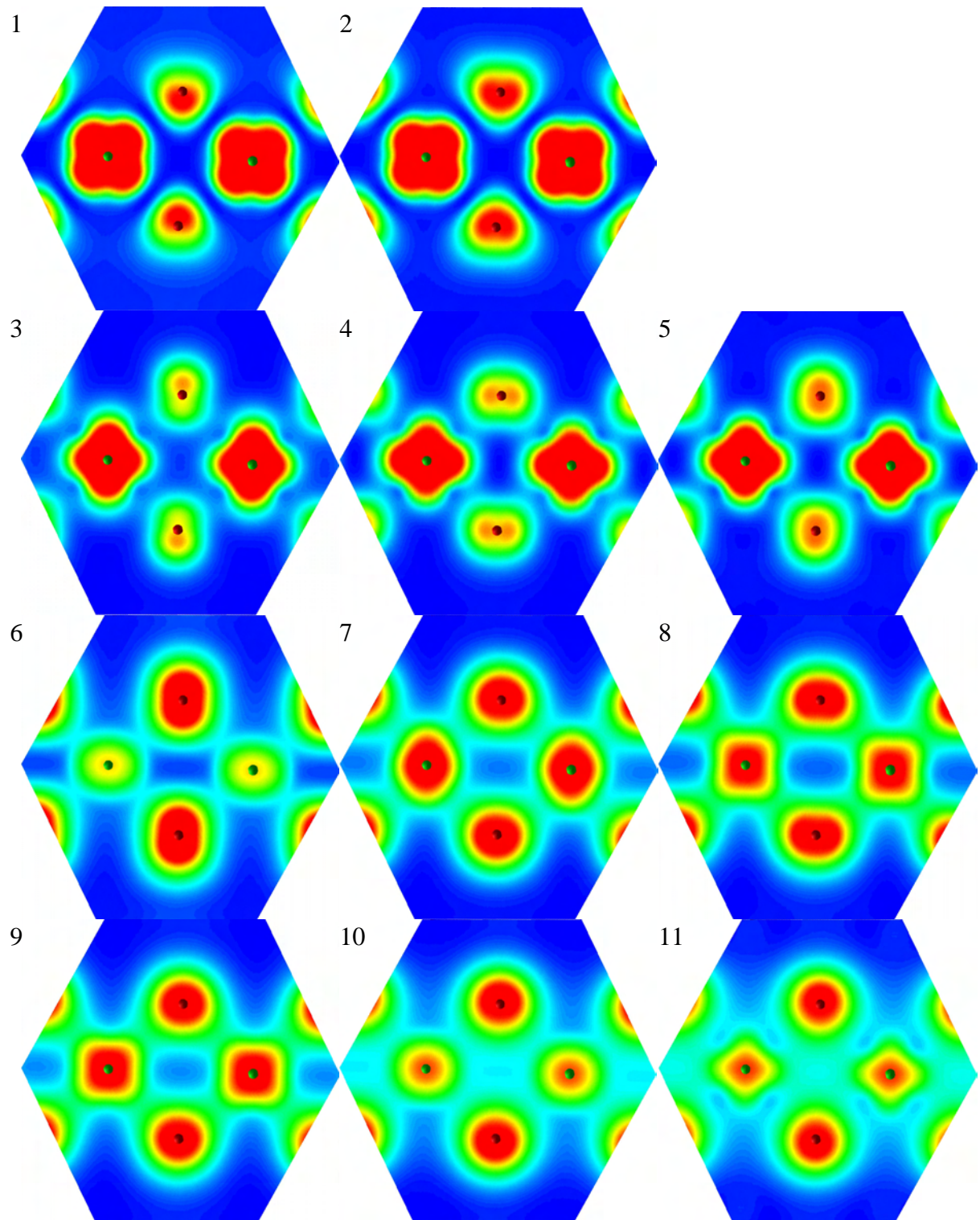


Abb. 5.5: Partielle Ladungsdichte der GGA + U-Rechnung ($U = 2,9 \text{ eV}$) für jedes Band, welches in Abb. 5.2 gezeigt ist. Die Nummerierung 1 bis 11 entspricht den Bändern in Abb. 5.2b beginnend mit dem höchsten (unbesetzten) Band bei etwa 2 eV.

Mit dem MO-Bild lassen sich auch noch die drei höchsten besetzten Bänder 3, 4 und 5 erklären. Die Keulen zeigen zwischen die benachbarten Sauerstoffatome. Dies entspricht den drei nicht bindenden t_{2g} -Zuständen. Auch die 2p-Orbitalform am Sauerstoff wird hier gut von der Ladungsdichte reproduziert.

Für die Bänder 6 bis 11 ist eine Zuordnung anhand der MO-Theorie nicht mehr möglich. Es treten eine starke Hybridisierung bei allen Bindungen und deutlich sichtbare Ladungsbrücken zwischen den Co- und Sauerstoff-Ionen auf.

Aus der Ladungsdichte wurden die sich nicht überlappenden Badervolumina ($V_{v,\text{Bader}}$) und die Ladungen q_v innerhalb dieser Volumina berechnet. Die sich ergebenden Partialladungen und Badervolumina sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Die Baderladungen sind merklich kleiner als die formalen Oxidationsstufen von O^{2-} und Co^{3+} in LiCoO_2 . Die GGA und GGA + U -Funktionale ergeben annähernd die gleichen Partialladungen, nämlich $\text{Li}^{+0,89}$, $\text{O}^{-1,05}$ und $\text{Co}^{+1,22}$, während B3LYP für den Sauerstoff etwas mehr Ladung und etwas größeres Badervolumen berechnet. Die Partialladungen können auch aus der Untersuchung eines CoO_6 -Clusters auf Basis einer CI(engl.: *configuration interaction*)-Cluster-Rechnung gewonnen werden, wie die Arbeit von van Elp *et al.* zeigt.[110] Hierbei wurden die Besetzungszahlen des Grundzustandes für verschiedene Elektronenkonfigurationen des Kobalts, nämlich für d^6 , d^7L , d^8L^2 und d^9L^3 berechnet, wobei L für ein Loch im O 2p-Band steht und damit den Transfer eines Elektrons vom Sauerstoff zum Kobalt beschreibt. Die Partialladung des Kobalts lässt sich aus den relativen Besetzungszahlen der verschiedenen Elektronenkonfigurationen berechnen, siehe Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Partialladungen q_v und Badervolumina in Prozent des LiCoO_2 -Zellvolumens berechnet anhand der Baderanalyse im Vergleich zu einer CoO_6 -Cluster-Rechnung[110]

Atom v	GGA		GGA + U $U = 2,9 \text{ eV}$		GGA + U $U = 4,91 \text{ eV}$		B3LYP		CoO ₆ - Cluster
	q_v	V_{Bader}	q_v	V_{Bader}	q_v	V_{Bader}	q_v	V_{Bader}	
Li	+0,89	0,089	+0,89	0,089	+0,89	0,089	+0,91	0,081	-
Co	+1,22	0,279	+1,22	0,279	+1,23	0,278	+1,39	0,268	+2,38
O	-1,05	0,316	-1,05	0,316	-1,06	0,317	-1,16	0,326	-1,688

Mit der Baderanalyse erhält man weniger stark geladene Co- und O-Ionen, was auf eine stärker kovalente Co-O-Bindung schließen lässt.

5.1.3 Diskussion: Vergleich der DFT-Rechnungen mit den PES-Ergebnissen.

Im Folgenden werden die DFT-Rechnungen dieser Arbeit mit SXP-Spektren verglichen, die von Dr. David Ensling im Teilprojekt A3 des Sonderforschungsbereichs 595 unter Leitung von Prof. Wolfram Jaegermann aufgenommen wurden. Für eine detaillierte Beschreibung der Spektren sowie weitere Untersuchungen an den LiCoO_2 -Schichten sei auf die Dissertation von Dr. David Ensling verwiesen.[75]

Es wurden auch ResPES-Experimente an den LiCoO_2 -Schichten durchgeführt, siehe [75].

Co und O zeigen – im Gegensatz zu V und O - einen deutlich unterschiedlichen Verlauf in ihren Photoionisations-Wirkungsquerschnitten. Zum Vergleich sind die Photoionisations-Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der Photonenenergie für Co 3d und O 2p bzw. für V 3d und O 2p in Abb. 5.6 und Abb. 5.7 (siehe auch Abb. 4.11d) gezeigt. Eine Gleichung analog der für $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Na}$ verwendeten Gleichung 4.1 auf Seite 56 lässt sich daher für LiCoO_2 nicht anwenden. Daher war eine quantitative Bestimmung der Partialladungen und der partiellen Valenzbandzustandsdichten (PVBDOS) analog der Analyse der $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Na}$ -Spektren und ihr Vergleich mit den DFT-Rechnungen nicht möglich.

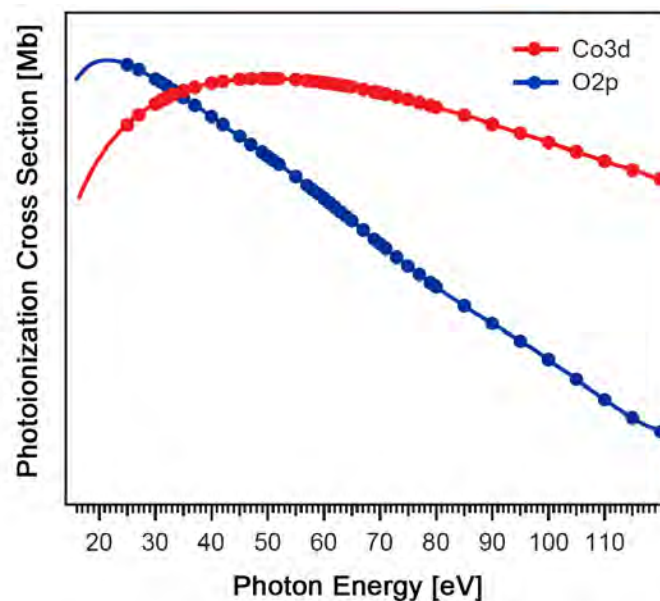


Abb. 5.6: Atomare Photoionisationswirkungsquerschnitte für Co 3d und O 2p nach Yeh und Lindau.[98]

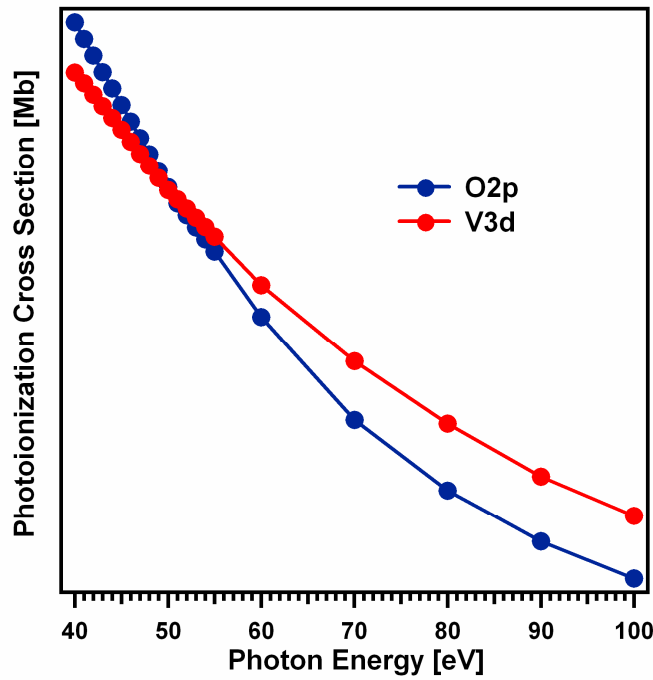


Abb. 5.7: Atomare Photoionisationswirkungsquerschnitte für V 3d und O 2p nach Yeh und Lindau.[98]

Die Messdaten wurden analog Abschnitt 4.3.2 auf die experimentellen Bedingungen normiert. Der Einfluss des Photoionisationsquerschnitts wurde jedoch berücksichtigt, indem die berechneten PDOS für Co, O und Li mit den entsprechenden Photoionisationswirkungsquerschnitten als Funktion der Photonenenergie nach Yeh und Lindau [98] normiert wurden. Diese so gewichteten PDOS wurden zur PVBDOS $n_{\text{calc.,PE}}(E)$ aufsummiert.

Zum besseren Vergleich der Spektren mit den Bandstrukturechnungen wurden die theoretischen Ergebnisse der DOS-Kurven mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 400 meV gefaltet, um die Energieauflösung des Experiments zu simulieren.

Abb. 5.8 zeigt $n_{\text{calc.,PE}}(E)$ für 40 eV für unterschiedliche in dieser Arbeit verwendete Austausch-Korrelations-Funktionale im Vergleich zum entsprechenden SXP-Spektrum $n_{\text{exp.,PE}}(E)$. Die beste Übereinstimmung zwischen $n_{\text{calc.,PE}}(E)$ und $n_{\text{exp.,PE}}(E)$ ergibt sich für das GGA + U -Funktional mit $U = 2,9$ eV. Das GGA-Funktional zeigt eine deutlich geringere Überlappung der Co 3d-artigen Zustände im Bereich von -2 eV bis 0 eV mit den O 2p-artigen Zuständen zwischen -8 eV und -2 eV als das Experiment. Für GGA + U mit $U = 4,91$ eV und das B3LYP-Funktional ist dieser energetische Überlapp zwischen O 2p-artigen Zuständen und Co 3d-artigen Zuständen für $n_{\text{calc.,PE}}(E)$ signifikant größer als für $n_{\text{exp.,PE}}(E)$.

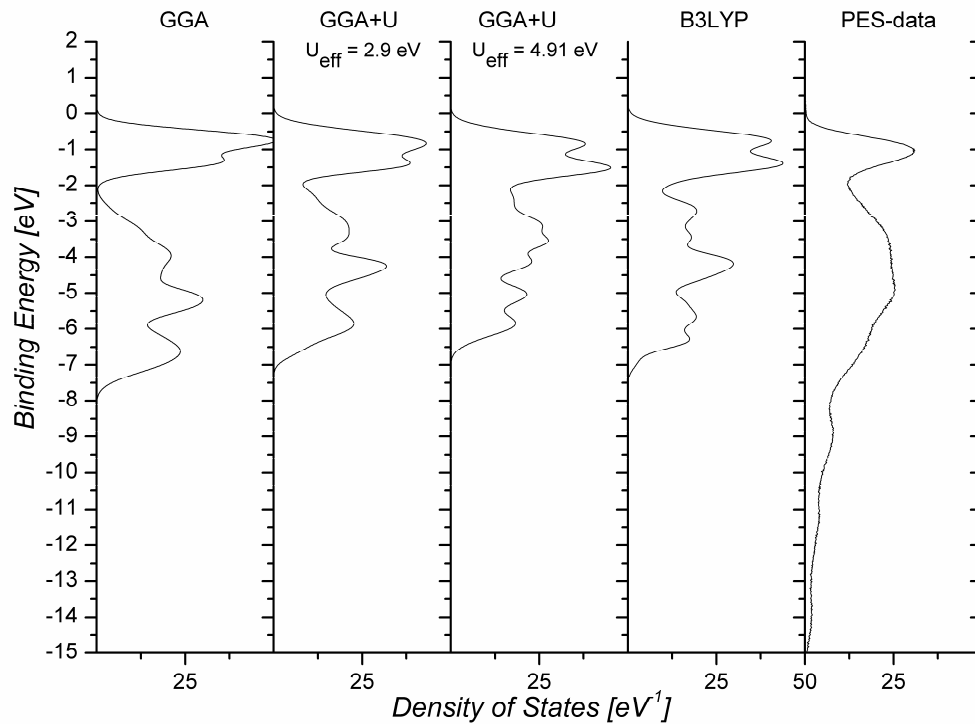


Abb. 5.8: Theoretisch berechnete und um den Wirkungsquerschnitt korrigierte PVBDOS für GGA, GGA+U und B3LYP im Vergleich zu experimentellen PES-Daten für $PE = 40 \text{ eV}$

Einen offensichtlichen Unterschied zwischen der theoretisch berechneten und der experimentellen DOS sieht man im ersten intensiven Peak der Co 3d-artigen Zustände und den nur im Experiment beobachteten Emissionen unterhalb -8 eV. Vermutlich beruhen die Unterschiede darauf, dass die berechnete DOS nur die ursprüngliche Besetzung der Valenzband Zustände beschreibt (initial state effects) während für die experimentelle DOS Endzustandseffekte (final state effects), also Anregungen von Zuständen innerhalb des Valenzbandes, zusätzlich berücksichtigt werden müssen.

In Abb. 5.9 ist die Änderung von $n_{\text{calc.,PE}}(E)$ und $n_{\text{exp.,PE}}(E)$ als Funktion der Photonenenergie PE dargestellt, die eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden zeigt.

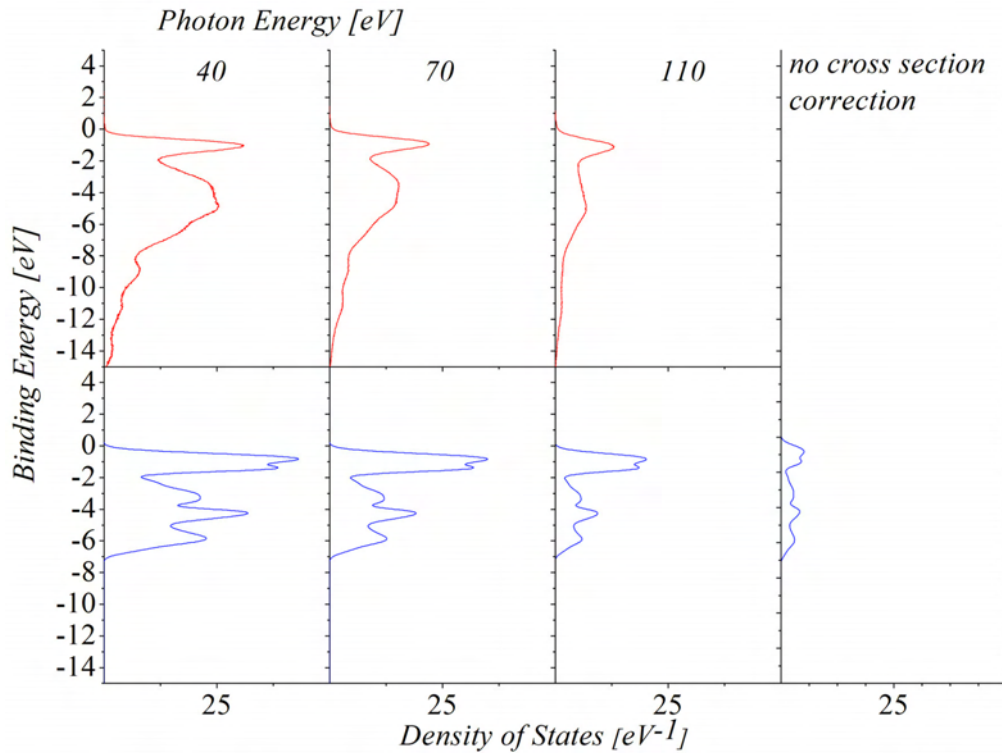


Abb. 5.9: Experimentell (obere Zeile) und theoretisch mit GGA + U, $U=2,9$ eV (untere Zeile), bestimmte PVBDOS für unterschiedliche Anregungsenergien (PE), $PE_1 = 40$ eV, $PE_2 = 70$ eV, $PE_3 = 110$ eV sowie das theoretische Ergebnis ohne Berücksichtigung des Wirkungsquerschnitts

Die höchsten besetzte Valenzbandzustände direkt unterhalb E_F sind den besetzten Co 3d-Zuständen mit einer formalen Oxidationsstufe von Co^{3+} bei einer t_{2g} -Symmetrie unter der Annahme annähernd perfekter oktaedrischer Koordination zuzuordnen. Es zeigt sich eine kleine aber merkbare Mischung (Hybridisierung der Co 3d- und O 2p-Zustände. Dies führt zu einem Anteil der Co-Zuständen von etwas 85% in diesem Bereich der Zustandsdichte. Wie bereits zuvor diskutiert, zeigt sich im Leitungsband ein deutlicher Beitrag von Co 3d-Zuständen mit einer e_g -Symmetrie mit einem Maximum bei etwa 1,3 eV.

Eine experimentelle Bestimmung der PVBDOS, der Partialladungen und effektiven Oxidationsstufen von Co und O zum Vergleich mit den DFT-Daten stehen noch aus.

Hierzu sollten die Normierungsmethoden der Daten und die Analyse der resonanten Photoemissionsspektren weiter überdacht werden.

5.2 Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$)

5.2.1 Kristallstruktur

Die Auslagerung von Lithium aus Li_xCoO_2 führt zu einer Reihe von Phasenumwandlungen, Übergängen zwischen geordneten und ungeordneten Zuständen und der Verschiebung der Sauerstoffschichten.[102, 111-114] Für den Bereich $0,75 < x < 0,95$ wird ein Zweiphasengebiet in der Literatur diskutiert. Die koexistierenden Phasen sind sich sehr ähnlich, haben die gleiche Symmetrie unterscheiden sich aber um 0,7 % in den c -Gitterkonstanten.[115]

Das komplette Phasendiagramm für x von 0 bis 1 wurde von Van der Ven *et al.* mit Hilfe von DFT-, Monte Carlo- und *cluster expansion*-Simulationen berechnet.[112] Die Existenz des Zweiphasengebietes konnte auf diese Weise allerdings nicht nachgewiesen werden.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 595 wurden im Projekt B4 unter Leitung von Dr. H. Ehrenberg *in situ* Röntgenstrukturmessungen an Li_xCoO_2 durchgeführt, bei denen Li_xCoO_2 als Kathodenmaterial in einer Swagelok-Zelle für Werte von x zwischen 0 und 1 zyklisiert wurde.

Die während der Zyklisierung *in situ* gemessene gemittelte Kristallstruktur war stets die in Kapitel 5.1.1 für LiCoO_2 beschriebene Raumgruppe $R\bar{3}m$. In Übereinstimmung mit der Literatur zeigten sich deutliche Änderungen im c -Gitterparameter bei der Lithiumauslagerung.[116] Interessant ist das nicht-Vegardsche Verhalten als Funktion von x . Der Gitterparameter c als Funktion von x läuft durch ein Maximum bei $x \approx 0,37$. In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob dieser Verlauf auch mit Hilfe von DFT-Rechnungen zu erhalten ist und welche Effekte dazu führen könnten.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Auslagerung von Lithium anhand einfacher Modelle ohne Berücksichtigung der Phasenumwandlungen untersucht. Dazu wurde Lithium sukzessive aus einer $2 \times 2 \times 1$ $\text{Li}_{12}\text{Co}_{12}\text{O}_{24}$ Superzelle ausgelagert.

Zusätzlich zu dem von Van der Ven *et al.* verwendeten LDA-Funktional sollte auch ein GGA-Funktional angewendet und zusätzlich der Einfluss bei Verwendung des U -Parameters überprüft werden. Die Ergebnisse für $c(x)$ sind zusammen mit den experimentell von Dr. H. Ehrenberg bestimmten Werten [116] in Abb. 5.10 dargestellt.

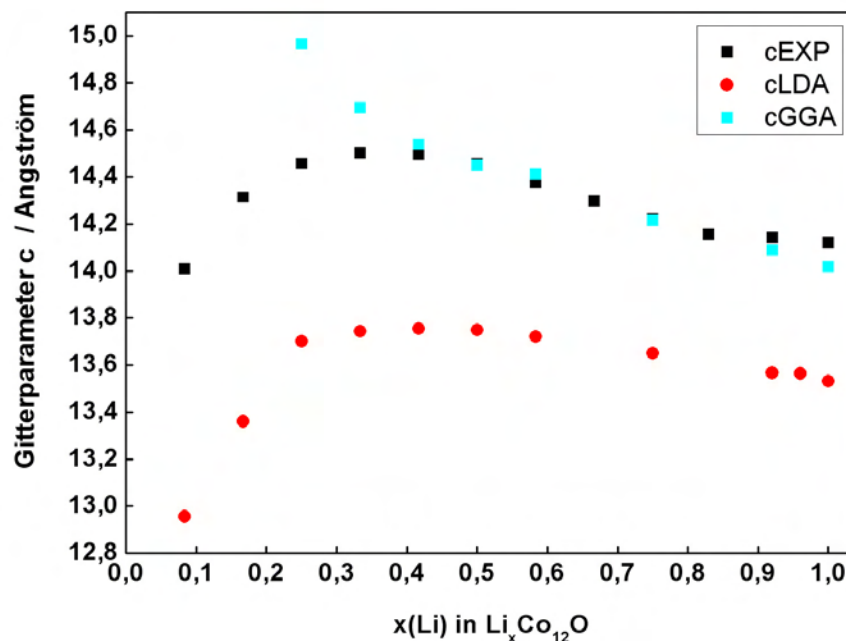


Abb. 5.10 : experimentell [116] und theoretisch für ein LDA- bzw. GGA-Funktional ermittelte Abhängigkeit des Gitterparameters c von Li_xCoO_2 vom Lithium-Gehalt x

Es ist deutlich zu erkennen, dass das LDA-Funktional den qualitativen Verlauf des Gitterparameters in Abhängigkeit des Lithium-Gehalts deutlich besser wiedergibt als das GGA-Funktional, auch wenn die mit dem LDA-Funktional berechneten Gitterparameter zu klein ausfallen (*overbinding*, s. Seite 18). Der von Dr. H. Ehrenberg experimentell beobachtete Abfall des c -Parameters für $x < 0,37$ ergibt sich etwa im gleichen x -Bereich auch aus der Simulation, wenn das LDA-Funktional verwendet wird. Der c -Parameter durchläuft für Rechnung ein Maximum bei $x = 0,4$, im Experiment bei $x = 0,37$.

Allerdings wird in der theoretischen Arbeit von Van der Ven *et al.* [112] sowie für die experimentellen Ergebnisse von Amatucci *et al.* ein Maximum für den c -Parameter bei x zwischen 0,4 und 0,5 angegeben. Eine Erklärung könnte sein, dass die synthetisierten Proben nie hundertprozentig stöchiometrisch sind und die Lage des Maximums mit den Präparationsbedingungen variiert.

Das GGA-Funktional erweist sich zwar als sehr gut geeignet für den Bereich $x > 0,4$. Für $x < 0,4$ steigt der berechnete Gitterparameter jedoch weiter an und liefert verglichen mit dem Experiment deutlich zu hohe Werte. Dies ist für eine Schichtstruktur mit schwach ausgeprägten Bindungen vertikal zu den Schichten nicht verwunderlich, da van der Waals-Kräfte in LDA und GGA nicht richtig beschrieben werden. Der *overbinding*-Effekt des LDA Funktional ist hier also notwendig, um den Trend im Verlauf des c -Parameters richtig wiederzugeben.

Daher wurde das LDA-Funktional – zum Teil unter Einbeziehung eines U -Parameters - für die weiteren theoretischen Untersuchung verwendet. Für die Berechnung der Relaxation mit einem LDA + U -Funktional ergaben sich keine anderen Ergebnisse als ohne Verwendung des U -Parameters.

Der Verlauf des c -Gitterparameters bei der Einlagerung von Lithium in Li_xCoO_2 lässt sich folgendermaßen erklären. Das zunächst Vegardsche Verhalten bei der Interkalation von Lithiumionen zwischen die Sauerstoffschichten wird von einem elektrostatischen Effekt überlagert. Sind genügend Lithiumionen zwischen den Sauerstoffschichten vorhanden, wird die elektrostatische Abstoßung direkt benachbarter Sauerstoffschichten soweit abgeschirmt, dass der c -Parameter durch eine Maximum läuft und es sogar zu einer Kontraktion der Schichten im Bereich von $0,5 < x < 1$ kommt.

Abb. 5.11 zeigt eine Auswahl der unter Verwendung des LDA-Funktional relaxierten Superzellen mit Lithium-Gehalten von $x = 1; 0,75; 0,5; 0,25$.

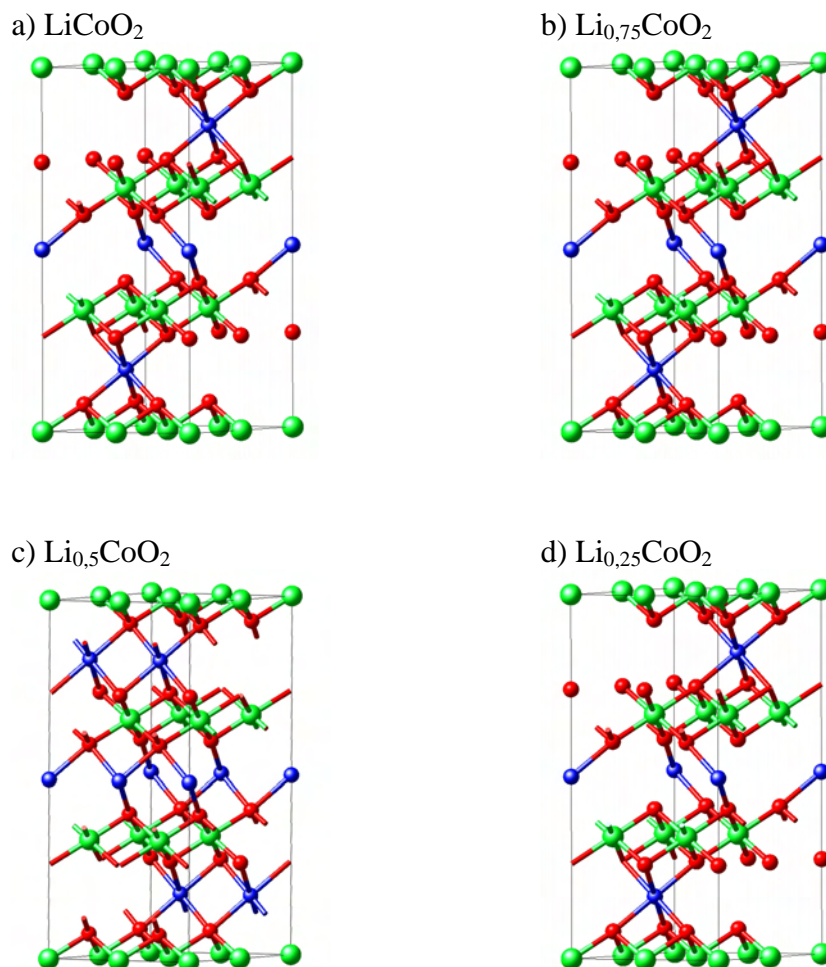


Abb. 5.11: relaxierte Kristallstrukturen von a) LiCoO_2 , b) $\text{Li}_{0,75}\text{CoO}_2$, c) $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ und d) $\text{Li}_{0,25}\text{CoO}_2$ ausgehend von einer $2 \times 2 \times 1$ $\text{Li}_{12}\text{Co}_{12}\text{O}_{24}$ Superzelle. Li ist als blaue, Co als grüne und O als rote Kugel dargestellt

5.2.2 Berechnung der Elektronenstruktur von Li_xCoO_2

Anhand der in Abb. 5.12 dargestellten partiellen Zustandsdichten für $x = 1$ zeigt sich, dass die Valenzzuständen mehrheitlich Kobalt- und zu einem geringeren Anteil Sauerstoffcharakter aufweisen. Wie auch bereits mit dem GGA-Funktional berechnet und in Abb. 5.3 auf Seite 79 anhand der Drehimpuls-aufgelösten Zustandsdichte gezeigt, handelt es sich bei den Kobaltzuständen um die 3d- und beim Sauerstoff um die 2p-Zustände.

Zwischen -8 eV und -2,3 eV dominieren die 2p-artigen Zustände des Sauerstoffs. Diese sind durch eine kleine Energielücke von etwa 0,7 eV von den überwiegend Co 3d-artigen Zuständen getrennt, die im Energiebereich zwischen -1,5 eV und der Fermienergie E_F liegen.

Der kovalente Beitrag der Bindung wird durch gemeinsame Peaks in der Zustandsdichte angezeigt: In dem Energiebereich, in dem der Charakter der O 2p-artigen Zustände überwiegt, sieht man ausgeprägte Amplituden in der partiellen Zustandsdichte des Kobalts. Umgekehrt hat der Sauerstoff auch einen geringen Anteil an der Zustandsdichte in dem von Co 3d-Charakter dominierten Energiebereich.

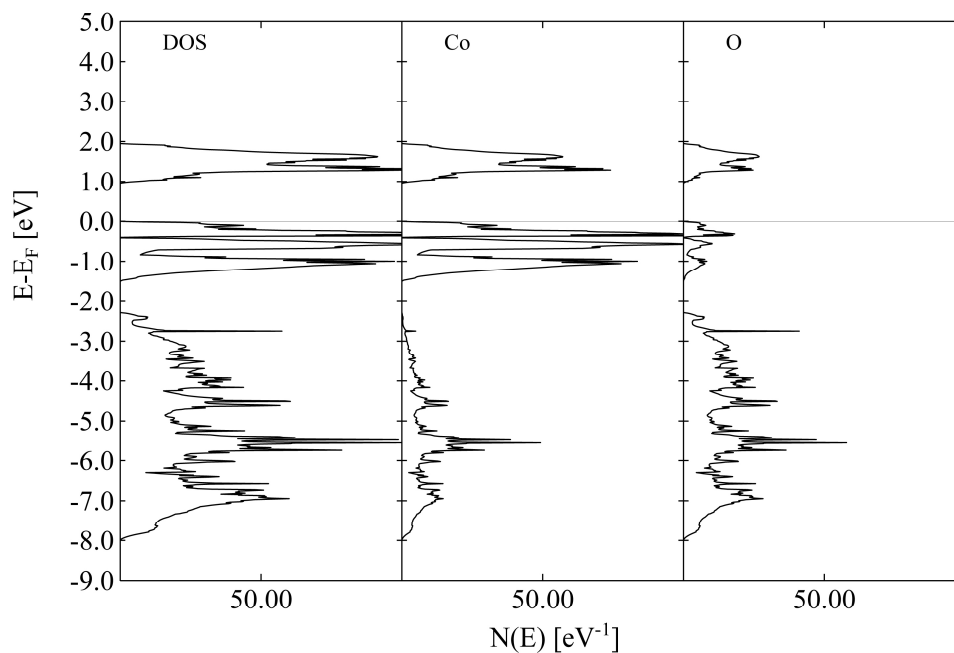


Abb. 5.12: mit dem LDA-Funktional berechnete partielle Zustandsdichte von LiCoO_2

Ein Vergleich der Zustandsdichte für $x = 1$ in Abb. 5.12 mit der in Abb. 5.13 dargestellten Zustandsdichte für $x = 0,5$ ergibt, dass beim Abzug von Elektronen durch die Auslagerung von Lithium gleichmäßig Kobalt- und Sauerstoffzustände entleert werden und sich damit der Bindungscharakter - das Verhältnis von Kobalt- zu Sauerstoffanteilen - im Co 3d-dominierten

Bereich nicht ändert. Die Bandlücke bei -2 eV zwischen den O 2p-artigen Zuständen und den Co 3d-artigen Zuständen für $x = 1$, Abb. 5.12, wird bei $x = 0.5$, Abb. 5.13, geschlossen.

Die partiellen Zustandsdichten für die übrigen x -Werte sind in Anhang A zu finden.

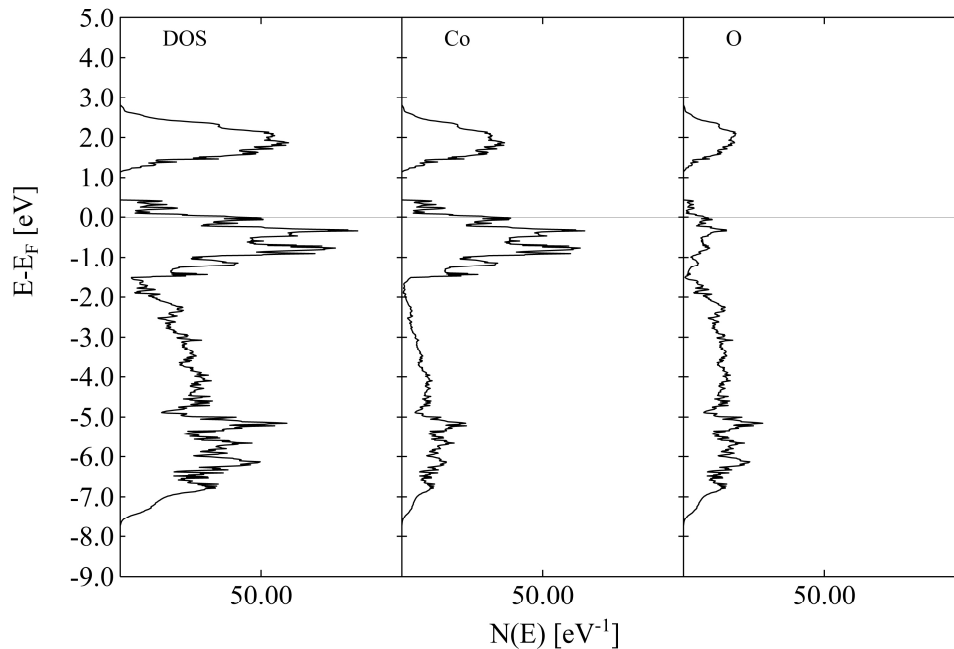


Abb. 5.13: mit dem LDA-Funktional berechnete partielle Zustandsdichte von $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$

Die für verschiedene x unter Verwendung des LDA-Funktionalen berechneten Gesamtzustandsdichten von Li_xCoO_2 sind in Abb. 5.14 gezeigt.

Während es sich bei LiCoO_2 um einen elektrischen Isolator handelt, werden bei der schrittweisen Auslagerung von Lithium nach und nach Elektronen aus den ehemaligen Valenzzuständen der vollständig lithiierten Verbindung entfernt. Auch für $0.95 < x < 1$ in dem experimentell noch ein Halbleiter für Li_xCoO_2 gefunden wird, liefert die LDA-Rechnung schon einen metallischen Zustand. Dies ist in Übereinstimmung mit der Arbeit von van der Ven *et al.* [117].

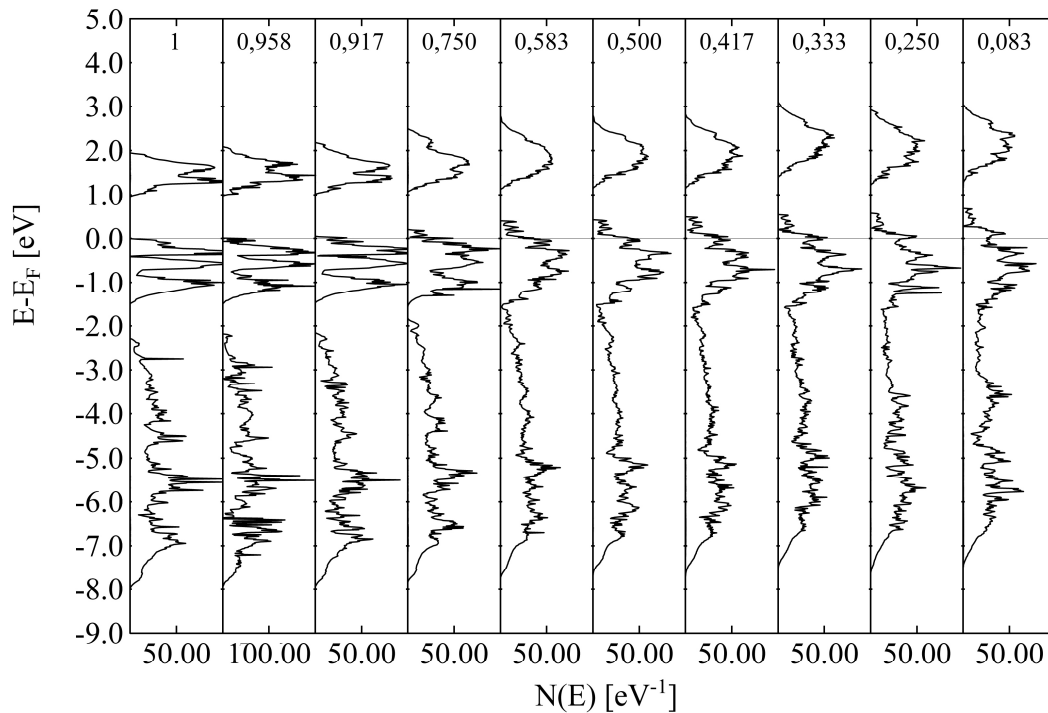


Abb. 5.14: mit dem LDA-Funktional berechnete Gesamtzustandsdichten von Li_xCoO_2 für verschiedene x . Der jeweilige Wert für x ist in der oberen Zeile der Abbildung angegeben.

Durch die Entleerung von Zuständen an der Valenzbandoberkante ergibt sich für die übrigen $x < 0,95$ in Übereinstimmung mit dem Experiment ein metallisches Verhalten. [115] Es ist auffällig, dass die neuen unbesetzten Zustände erst als kleiner Peak in der Zustandsdichte erscheinen, dem besetzte Zustände mit einer steil ansteigenden Kante folgen. Der zweite Bereich unterhalb dieser Kante wird für das LDA-Potential für $x \leq 0,5$ begonnen zu entleeren. Des Weiteren kommt es bei abnehmendem x zu einer immer stärker werdenden energetischen Verschiebung der O 2p-dominierten Zustände zu höheren Energien. Dies führt zu einer Schließung der Bandlücke zu den überwiegend Co 3d-artigen Zuständen im Energiebereich von etwa -1,5 eV bis zur Fermienergie. Für $x \leq 0,5$ kommt es zu einer immer stärkeren Überlappung der beiden Energiebereiche. Dies bestätigt die Ergebnisse von van der Ven *et al.* [112] die ein zunehmend kovalentes Verhalten zwischen Co und O mit abnehmendem x anhand von mit der LDA berechneten Differenzdichten von $\text{Li}_{0,25}\text{CoO}_2$ und CoO_2 voraussagen.

Der Bereich der Co 3d-artigen Zustände ist mit abnehmendem x immer weniger lokalisiert, was in einem Abflachen und einer Verbreiterung des Energiebereichs dieser Zustände deutlich wird.

Im Folgenden wird die $\text{Li}_{11}\text{Co}_{12}\text{O}_{24}$ -Zelle exemplarisch für die Veränderung der Elektronenstruktur durch die Lithiumauslagerung betrachtet.

Abb. 5.15 zeigt die $\text{Li}_{11}\text{Co}_{12}\text{O}_{24}$ -Zelle mit einer Lithiumleerstelle, entsprechend $\text{Li}_{0,917}\text{CoO}_2$. Die Lithiumleerstelle ist als schwarze Kugel dargestellt.

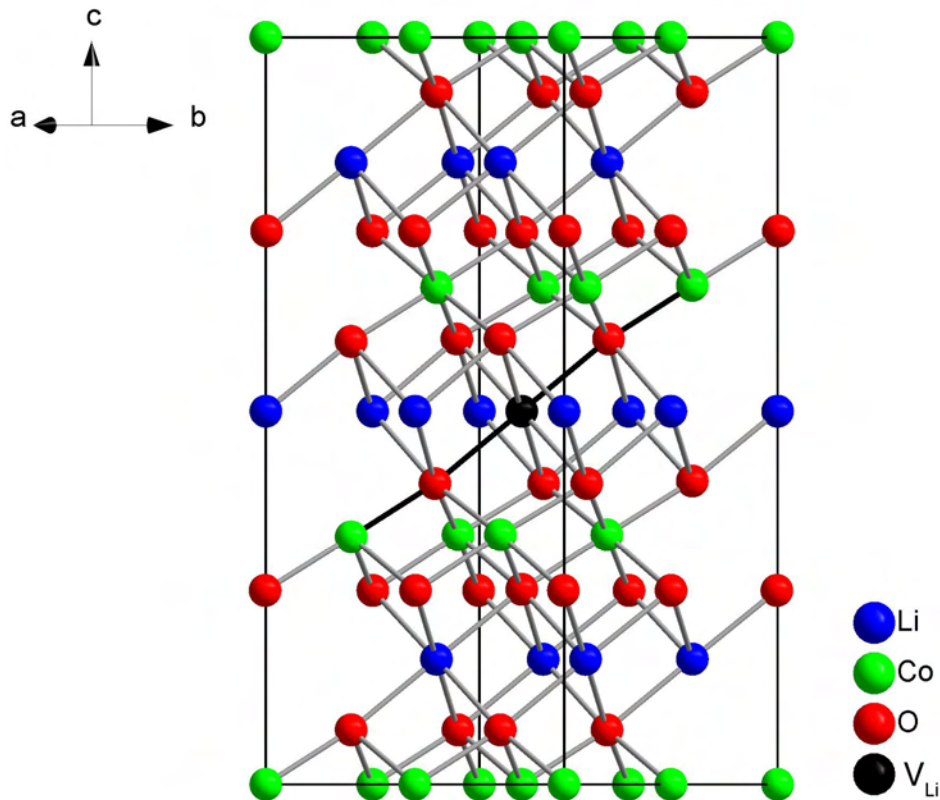


Abb. 5.15: $\text{Li}_{11}\text{Co}_{12}\text{O}_{24}$ -Zelle entsprechend $\text{Li}_{0,917}\text{CoO}_2$. Li ist als blaue, Co als grüne, O als rote und die Li-Leerstelle als schwarze Kugel dargestellt.

Die durch die Auslagerung von Lithium entleerten Zustände am Co sind über alle Co-Atome delokalisiert mit deutlich stärkerer Beteiligung der acht Co-Atome in den beiden nächsten Co-Schichten. Alle Co-Atome innerhalb einer Schicht haben annähernd die gleiche Zustandsdichte. Die neuen Zustände sind innerhalb einer Schicht delokalisiert. Dies sieht man in Abb. 5.16, in der die partiellen Zustandsdichten aller 12 Co-Atome der $\text{Li}_{11}\text{Co}_{12}\text{O}_{24}$ -Zelle dargestellt sind. Die 8 Co-Atome aus den beiden der Li-Leerstelle benachbarten Co-Schichten sind Co2, Co3, Co5, Co6, Co8, Co9, Co11 und Co12.

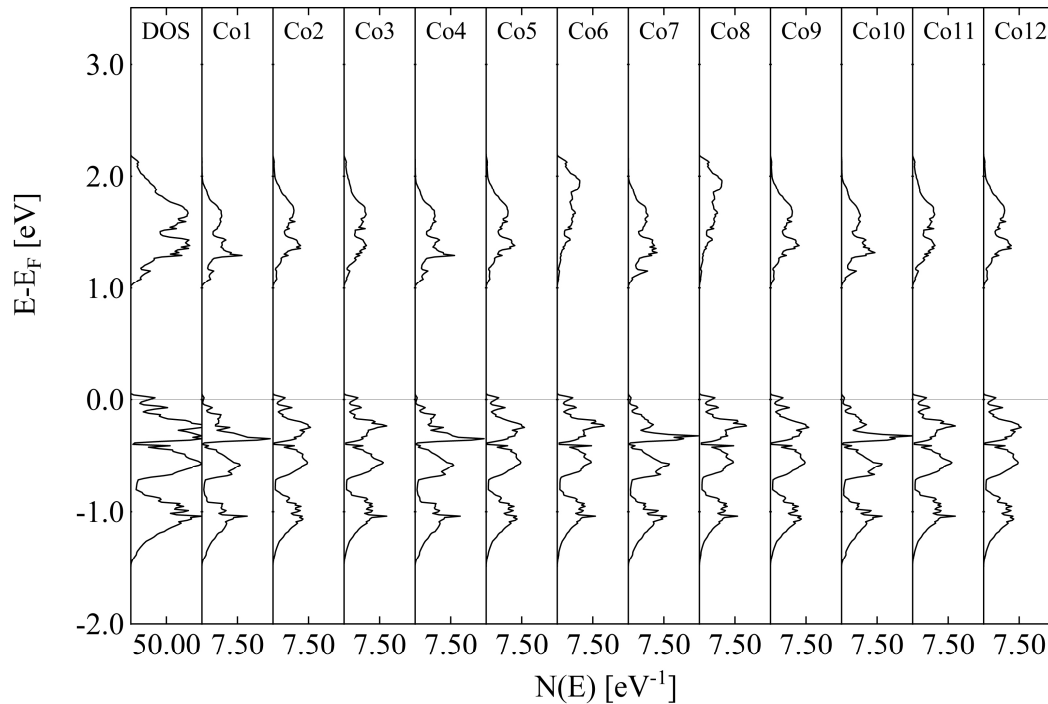


Abb. 5.16: Zustandsdichte aller 12 Co-Atome in der $\text{Li}_{11}\text{Co}_{12}\text{O}_{24}$ -Zelle entsprechend $\text{Li}_{0.917}\text{CoO}_2$ für das LDA Potential

Unter Verwendung des LDA + U -Funktional mit dem in Kapitel 5.1.2 bestimmten effektiven U -Parameter von 2,9 eV sind die entleerten Zustände stärker lokalisiert, siehe Abb. 5.17. Co6 und Co7 zeigen eine deutlich größere Amplitude als die übrigen sechs Co-Atome aus den zu V_{Li} benachbarten Co-Schichten. Dies sind die beiden Co-Atome, die in Abb. 5.15 auf Seite 93, entlang der annähernd linearen, schwarz dargestellten Co-O- V_{Li} -O-Co Bindungen liegen. Dies zeigt, dass der Ladungstransfer entlang dieser Richtung bevorzugt ist.

In Abb. 5.18 sind die Gesamtzustandsdichten für verschiedene x in Li_xCoO_2 dargestellt, die mit dem LDA + U -Funktional berechnet wurden.

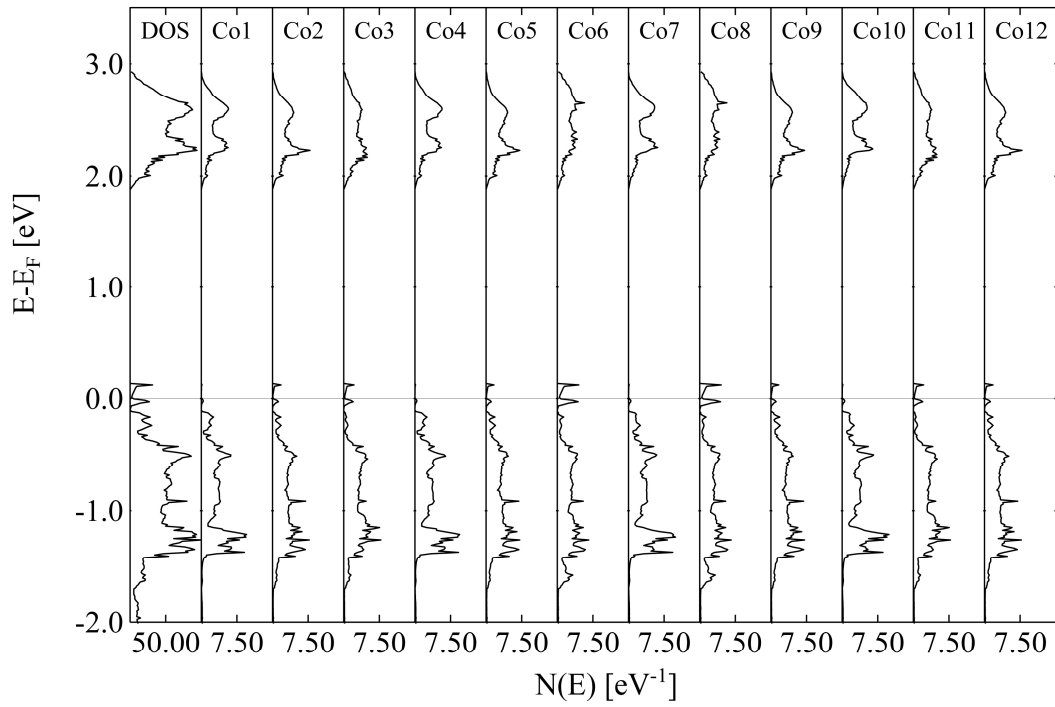


Abb. 5.17: Zustandsdichte aller 12 Co-Atome in der $\text{Li}_{11}\text{Co}_{12}\text{O}_{24}$ -Zelle entsprechend $\text{Li}_{0.917}\text{CoO}_2$ für das LDA+U Potential

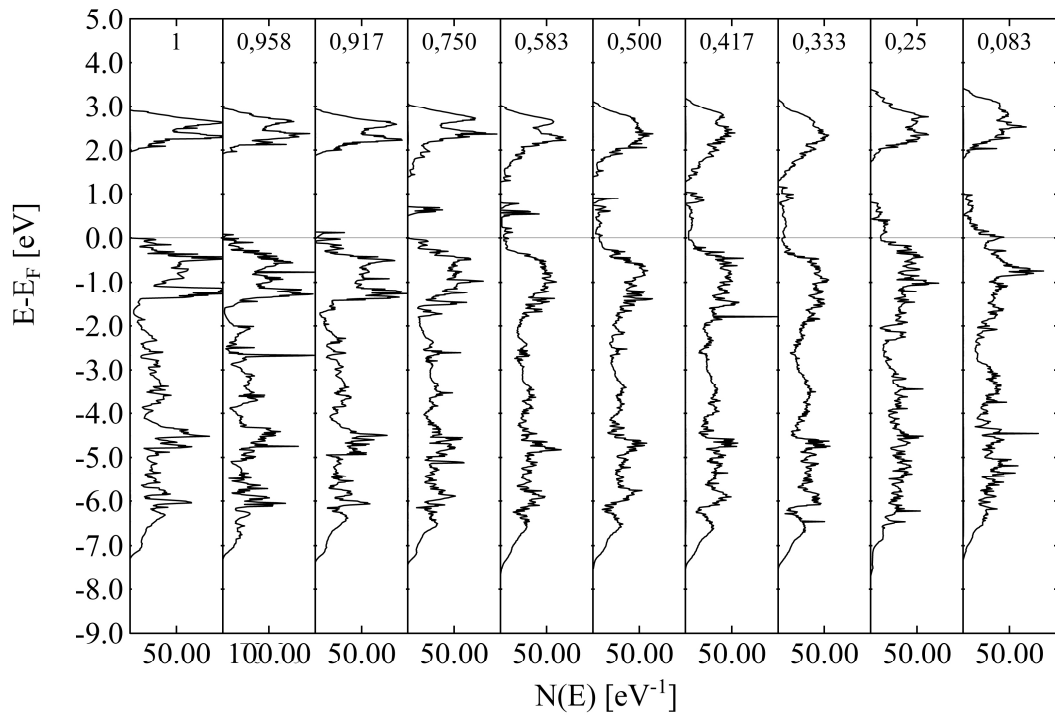


Abb. 5.18: mit dem LDA + U-Funktional berechnete Gesamtzustandsdichten von Li_xCoO_2 für verschiedene x . Der jeweilige Wert für x ist in der oberen Zeile der Abbildung angegeben

Durch die Verwendung des U -Parameters erhält man größere Bandlücken als bei den einfachen LDA-Rechnungen. Ausserdem ist schon für LiCoO_2 keine Bandlücke zwischen den Co 3d- und den O 2p-dominierten Zuständen vorhanden, wie schon in Kapitel 5.1.2 auf Seite 76 beschrieben. Auch hier wird die energetische Überlappung dieser Zustände bei abnehmendem x immer stärker. Die partiellen Zustandsdichten für Co und O in Abhängigkeit von x finden sich in Anhang A.

Im Vergleich zur LDA-Rechnung sind die bei der Deinterkalation entleerten Zustände stärker lokalisiert. Dies zeigt sich durch die schmalere, stärker separierten Peaks im Energiebereich von 0 eV – 1 eV. Die bei der LDA-Rechnung vorgenommene Unterteilung in zwei Energiebereiche für die entleerten Zustände lässt sich hier ebenfalls vornehmen. Zwischen diesen beiden Bereichen lässt sich ein dritter Bereich ausmachen. Für $x = 0,417$ ist diese Unterteilung in drei Energiebereiche bei 0,7 eV – 1 eV, 0 eV – 0,7 eV und kleiner 0 eV besonders deutlich zu erkennen. Eine Entleerung der Zustände im dritten Energiebereich findet hier erst bei $x = 0,25$ statt, wo interessanterweise auch eine deutliche Abnahme des c -Parameters in Abb. 5.10 zu verzeichnen ist.

Gravierende Änderungen im Bindungscharakter außer der stetigen Zunahme des kovalenten Charakters der Co-O Bindung konnten weder für die LDA noch die LDA+ U Rechnung festgestellt werden.

6 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wird versucht, im Kathodenmaterial LiCoO_2 Kobalt teilweise durch Nickel zu ersetzen. LiNiO_2 ist günstiger als LiCoO_2 und zeigt außerdem im Spannungsbereich zwischen 4,2V und 2,5V eine höhere spezifische Kapazität von >150 mAh/g. Die theoretische spezifische Kapazität von Li_xCoO_2 ist auf ≈ 130 mAh/g limitiert, da eine stabile Zyklierung nur im Bereich $0.5 \leq x \leq 1$ möglich ist.

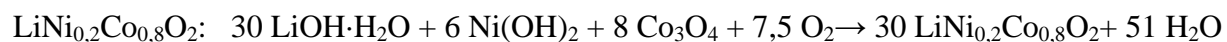
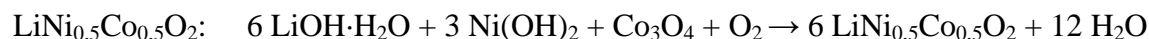
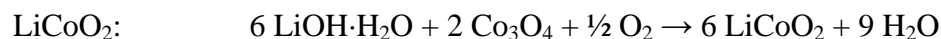
Reines LiNiO_2 wird nicht als Kathodenmaterial verwendet, da eine stöchiometrische Synthese sehr schwierig ist, weil immer zusätzliches Nickel auch die Lithiumlagen besetzt. Das so gebildete $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ hat deutlich schlechtere elektrochemische Eigenschaften[4, 118-120]. Wie von Zhecheva und Stoyanova berichtet, wird durch die Substitution von Nickel durch Kobalt die Schichtstruktur stabilisiert und damit eine Verbesserung der elektronischen Eigenschaften erreicht[121]. Die Nichtstöchiometrie des Mischsystems $\text{Li}_{1-z}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_{1+z}\text{O}_2$ wird durch den Parameter z beschrieben. Schon bei einem geringen Kobaltanteil von $x \leq 0,8$ ist $z \leq 0,04$. Rougier *et al.* konnten anhand von Rietveldverfeinerungen ermittelten Besetzungszahlen der 3a und 3b Lagen, siehe Kristallstruktur von LiCoO_2 Tab. 5.1, für $x \leq 0,7$ gar keine Besetzung der Li-Lagen durch ein Übergangsmetallion feststellen[122].

In dieser Arbeit sollten mittels einer Feststoffreaktion synthetisierte Pulverproben der Zusammensetzung $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,5$ und 1) mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht werden.

6.1 Synthese der Pulverproben und Aufbereitung zur PES-Messung

Die Synthese der verwendeten Pulverproben wurde von Dr. F. J. F. Javier Fernández Madrigal aus dem Arbeitskreis von Prof. Jaegermann am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Die Herstellung erfolgte in Feststoffsynthesen mit den Ausgangsmaterialien $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 und $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes lassen sich die folgenden Reaktionsgleichungen formulieren:



Diese Gleichungen sollen aber nur eine Vorstellung der möglicherweise ablaufenden Reaktion vermitteln, da in Wirklichkeit mit nicht umgesetzten Edukten und Nebenprodukten wie NiO und CoO zu rechnen ist.

Die pulverförmigen Salze wurden abgewogen, im Achatmörser mindestens 1 min gut miteinander verrieben und in eine Aluminiumoxid-Schale gefüllt.

Das jeweilige Reaktionsgemisch wurde im Ofen im O_2 -Strom auf 900°C erhitzt und 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Das Reaktionsprodukt zur Synthese von LiCoO_2 wurde daraufhin abgekühlt und direkt verwendet. Die anderen Ansätze wurden auf 150°C abgekühlt, aus dem Ofen herausgenommen und noch einmal im Achatmörser verrieben. Die Reaktionsgemische wurde noch einmal im O_2 -Strom auf 900°C erhitzt, weitere 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und schließlich abgekühlt.

Die Pulver wurden zwischen zwei kreisrunden Aluminiumblechen (Dicke: 0.2 mm, Durchmesser: 8 mm) aufgebracht und bei einem Pressdruck von 10 t gepresst.

Das Abnehmen des oberen Aluminiumblechs geschah in der Schleuse des DAISY-Mat mit sofortigem anschließendem Abpumpvorgang.

6.2 PES und ResPES Analyse

Ziel der XPS-Analyse war es, etwas über die Reinheit der Pulverproben und damit über ihre Eignung zur Untersuchung der Elektronenstruktur zu lernen. Außerdem können bei der Betrachtung der Rumpfniveauspektren Informationen über den Oxidationszustand der Übergangsmetallkationen sowie über die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe gewonnen werden. Eine Diskussion der auftretenden Fremdphasen bei Rf-Magnetron-gesputterten LiCoO_2 -Schichten, die als Vergleich herangezogen werden können, findet sich in der Dissertation von Dr. D. Ensling.[75] Der Untergrund aller gezeigten Spektren wurde nach dem Tougaard-Algorithmus korrigiert.

6.2.1 Optimierung der Vorbehandlung

Zuerst sollte untersucht werden, ob durch Ausheizen der Probe vor dem Messen Verunreinigungen reduziert werden können.

Die Proben LiCoO_2 und LiNiO_2 wurden vor den Messungen wie in Tab. 6.1 aufgeführt vorbehandelt:

Tab. 6.1: Ausheizbedingungen zur Verbesserung

Ausheizbedingung (AB)	
1	unbehandelt
2	15 Minuten bei 250°C
3	15 Minuten bei 500°C \Rightarrow 90 Minuten 350°C, $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-3}$ bar
4	15 Minuten bei 500°C

Bei Ausheizbedingung (AB) 3 wurde nach dem Heizen auf 500°C nochmals für 90 Minuten bei 350°C bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-3}$ bar geheizt, um eventuell entstandene Sauerstoffleerstellen im Material wieder auszuheilen.

Die Spektren der C 1s-, O 1s- und Li 1s-artigen Zustände für LiCoO_2 , sind in Abb. 6.6.1 gezeigt.

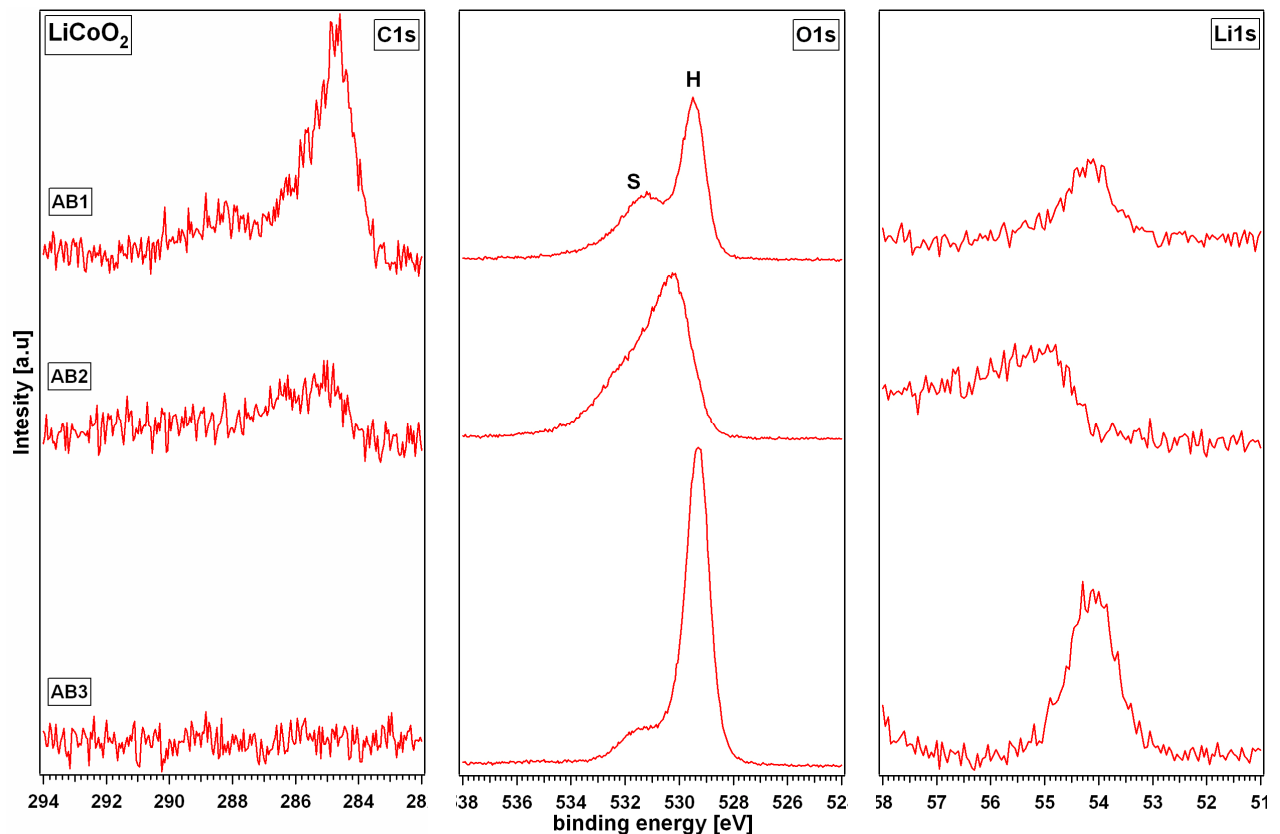


Abb. 6.6.1: C 1s-, O 1s- und Li 1s-Spektren von LiCoO_2 Pulver nach verschiedenen Heizprozessen

Das LiCoO_2 Pulver wurde entsprechend den Ausheizbedingungen AB 1, AB 2 und AB 3 vorbehandelt. Man erhält ein C 1s-Signal in der unbehandelten Probe, was bedeutet, dass sich auf der Oberfläche Kohlenstoffverunreinigungen befinden. Die größte Signalintensität bei $E_b = 285 \text{ eV}$ ist adsorbiertem Kohlenstoff (C-C) bzw. Li-CH_x -Verbindungen zuzuordnen. Im Bereich von $E_b = 287 \text{ eV}$ bis 291 eV zeigen sich Emissionen die von Bindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff stammen. Die C 1s-Intensität nimmt schon bei AB 2 deutlich ab und ist bei AB 3 komplett verschwunden. Das O 1s-Signal zeigt eine Hauptemission H bei $E_b = 529,4 \text{ eV}$ und eine Schulter S bei $E_b = 531 \text{ eV} - 532 \text{ eV}$. Die Emission bei $529,4 \text{ eV}$ wird in der Literatur den Co-O Bindungen der CoO_6 -Oktaeder im LiCoO_2 zu geordnet. [75, 123]. Für die Schulterkomponente werden Lithiumoxide (Li_2O , Li_2O_2 und LiO_2), Lithiumhydroxid und Lithiumcarbonate als Fremdphasen an der Oberfläche diskutiert. [75, 110, 124, 125] Beim Vergleich von AB 1 und AB 3 zeigt sich eine signifikante Reduzierung der Schulterkomponente, was auf eine deutlich geringere Kontamination der Oberfläche schließen lässt. Bei AB 2 zeigt sich eine leichte Verschiebung der O 1s-Emission zu höheren Bindungsenergien und eine undefinierte Struktur von Hauptemission und Schulter. Dies deutet auf eine Aufladung der Probe hin. Daher wird die O 1s-Emission und im Folgenden auch die Li 1s-Emission von AB 2, die die gleiche Verschiebung zeigt, nicht weiter diskutiert. Durch den geringen Wirkungsquerschnitt der Photoemission des Li 1s-Niveaus[98] und der geringen chemischen Verschiebung der Lithiumverbindungen muss das Spektrum mit Vorsicht interpretiert werden.[91] Die Li 1s-Emission von LiCoO_2 liegt bei $E_b = 54,0 \text{ eV}$ und ist deutlich als Hauptkomponente der Li 1s-Emissionen bei AB 3 auszumachen, auch ist das Signal weniger stark verbreitert als bei AB 1. Weitere Komponenten bei höheren Bindungsenergien sind durch Fremdphasen von Lithiumoxiden und Lithiumcarbonaten an der Oberfläche zu erklären.

Die Spektren der C 1s-, O 1s- und Li 1s-artigen Zustände für LiNiO_2 , sind in Abb. 6.6.2 gezeigt.

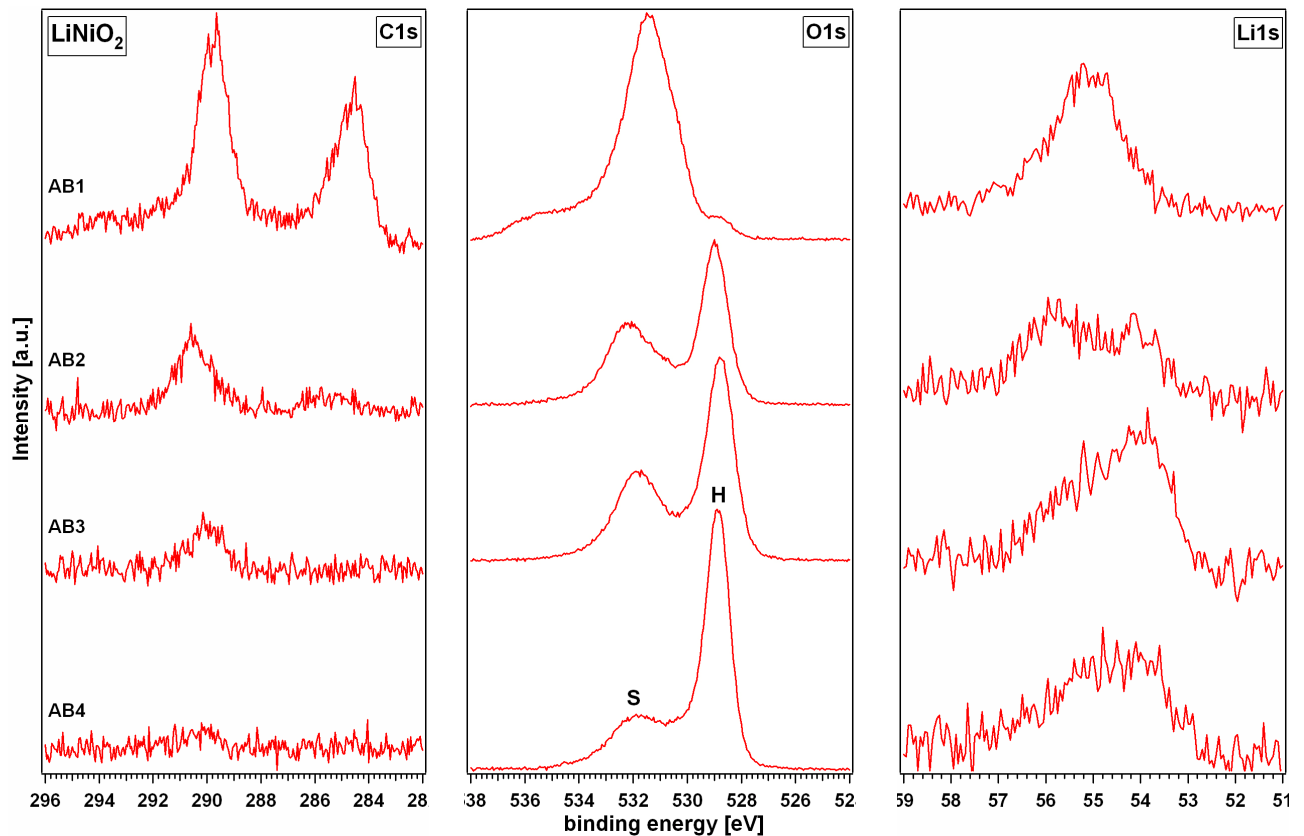


Abb. 6.6.2: C 1s-, O 1s- und Li 1s-Spektren von LiNiO_2 -Pulver nach verschiedenen Heizprozessen

Die nicht ausgeheizte Probe von LiNiO_2 zeigt eine viel stärkere Kontamination der Oberfläche verglichen mit dem LiCoO_2 -Pulver. Zusätzlich zu der auch bei LiCoO_2 beobachteten C 1s-Emission von adsorbiertem Kohlenstoff bei $E_b = 285$ eV tritt eine etwa gleich starke Carbonat-Emission bei $E_b = 289$ eV – 291 eV auf. Die Intensität der Schulter im O 1s-Signal ist ein Vielfaches der Hauptemissionsintensität, wie sie für die spektrale Signatur von LiNiO_2 zu erwarten ist. Durch Ausheizen bei 250°C (AB 2) lassen sich die Oxide von der Oberfläche annähernd entfernen und die Carbonate stark reduzieren. Bei AB 3 sind immer noch deutliche Carbonat-Intensitäten im C 1s-Signal enthalten. Die Schulter des O 1s-Signals ist noch stark ausgeprägt, und auch die Emission des Li 1s-Niveaus ist zu höheren Bindungsenergien bis hin zu $E_b = 57$ eV verbreitert.

Der Versuch, das Pulver auf 500°C aufzuheizen (AB 4), ohne anschließend bei 350°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-3}$ bar weiterzuheizen, liefert auf den ersten Blick ein deutlich saubereres Spektrum. Diese zeigt allerdings bei der Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung einen deutlichen Lithium- und Sauerstoffunterschuss, siehe Tab. 6.2, so dass für die weitere Auswertung das LiNiO_2 -Spektrum verwendet wird und auch die Proben $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ nach AB 3 vorbehandelt wurden. Allgemein ist die LiNiO_2 -Probe stärker durch Fremdphasen verunreinigt als die LiCoO_2 -

Probe. Dies lässt sich durch die höhere Reaktivität des Nickels verglichen mit Kobalt erklären.

6.2.2 Bestimmung der Stöchiometrie

Die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Proben erfolgte durch Integration der jeweiligen Emissionslinien der O 1s-, Ni 2p-, Co 2p- und Li 1s-artigen Zustände durch Anwendung von Gleichung 3.43, siehe Seite 37.

Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 zusammengestellt.

Tab. 6.2: Stöchiometrische Zusammensetzung der Proben für Aufheizbedingung(AB) 3, siehe Tab. 6.1 und zusätzlich für LiNiO_2 für AB 3

	Li	Co	Ni	O
LiCoO_2	0,93	1	-	1,83
$\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$	1,59	0,80	0,20	2,72
$\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$	1,25	0,50	0,55	2,84
LiNiO_2 (AB 3)	0,85	-	1	1,86
LiNiO_2 (AB 4)	0,47	-	1	1,33

Beim LiCoO_2 -Pulver ergibt sich eine annähernd stöchiometrische Zusammensetzung mit leichtem Lithium- und Sauerstoffunterschuss. $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ hat genau das gewünschte Co zu Ni Verhältnis, weist aber nach der berechneten Stöchiometrie einen deutlichen Überschuss an Lithium von 0,59 und Sauerstoff von 0,72 auf. Da so gut wie keine Kohlenstoffverunreinigungen im Spektrum mehr sichtbar waren und auch die Schulter im O 1s-Spektrum, siehe Abb. 6.6.3, nur schwach ausgeprägt ist, deutet dies Lithiumoxidverbindungen auf der Oberfläche an. Bei $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ errechnet sich ein leichter Li-Überschuss von 0,25 und ein deutlicher Sauerstoffüberschuss von 0,84. Das Co zu Ni Verhältnis ist mit 0,5 / 0,55 sehr nah am gewünschten Verhältnis von 0,5 / 0,5. LiNiO_2 , vorbehandelt nach AB 3, zeigt ebenfalls eine gute stöchiometrische Zusammensetzung mit leichtem Lithium- und Sauerstoffunterschuss, während das Pulver, das nach AB 4 vorbehandelt wurde, einen deutlichen Lithiumunterschuss von 0,53 und Sauerstoffunterschuss von 0,67 zeigt.

6.2.3 XPS-Analyse der Pulverproben im Vergleich

C 1s-, O 1s- und Li 1s-Emissionen

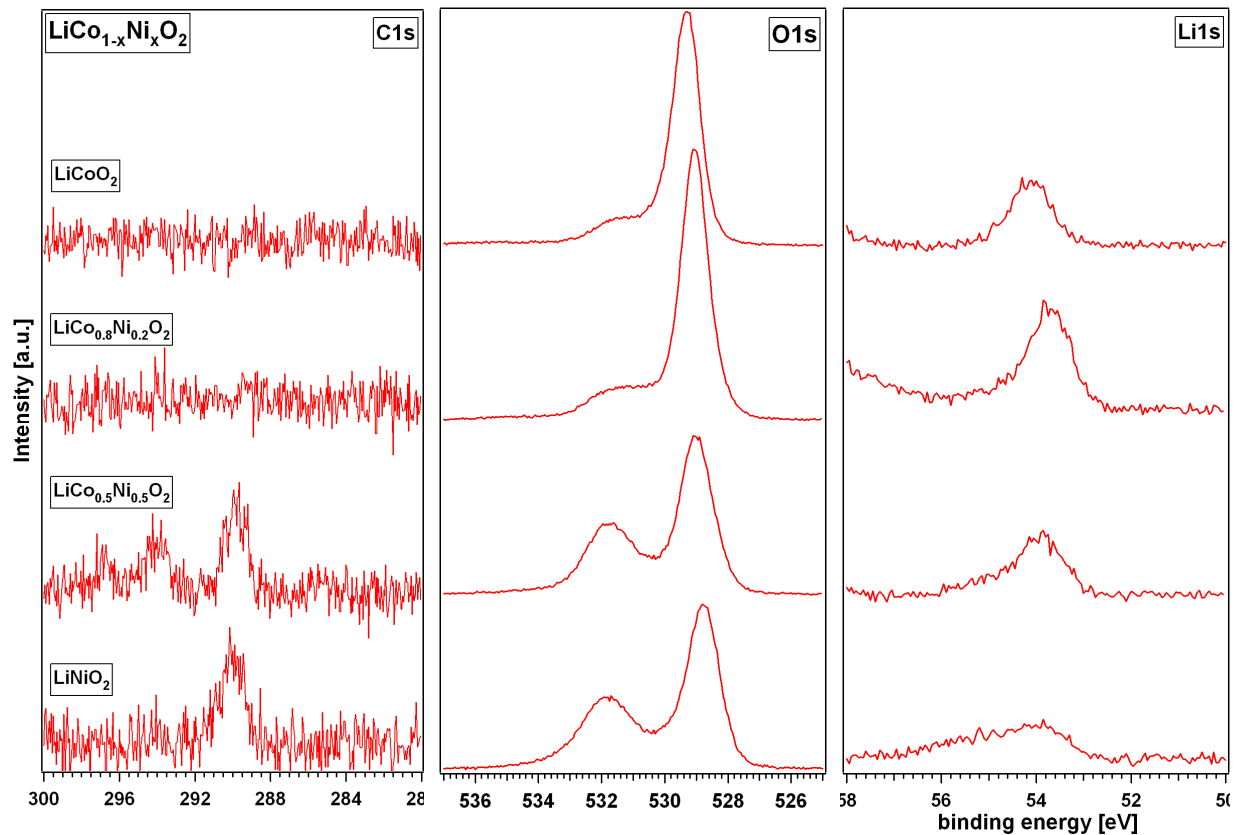


Abb. 6.6.3: Vergleich der C 1s-, O 1s- und Li 1s-Emission der $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0; 0,2; 0,5$ und 1) Pulverproben

Im direkten Vergleich der C 1s-, O 1s- und Li 1s-Emissionen der untersuchten $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x$ -Pulverproben zeigt sich eine deutlich geringere Kontamination der Oberfläche bei $x = 0$ und 0,2, während bei $x = 0,5$ und 1 besonders Carbonate als Fremdphasen auftreten. Dies ist wie zuvor erwähnt durch die höhere Reaktivität der Nickelverbindungen zu erklären.

Die Signale bei $E_b = 294$ eV und $E_b = 297$ eV bei der $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ -Probe sind typisch für die K 2p_{3/2}- bzw. K 2p_{1/2}-Emission, hier tritt Kalium als weitere Verunreinigung auf.

Ni 2p- und Co 2p- Emissionen

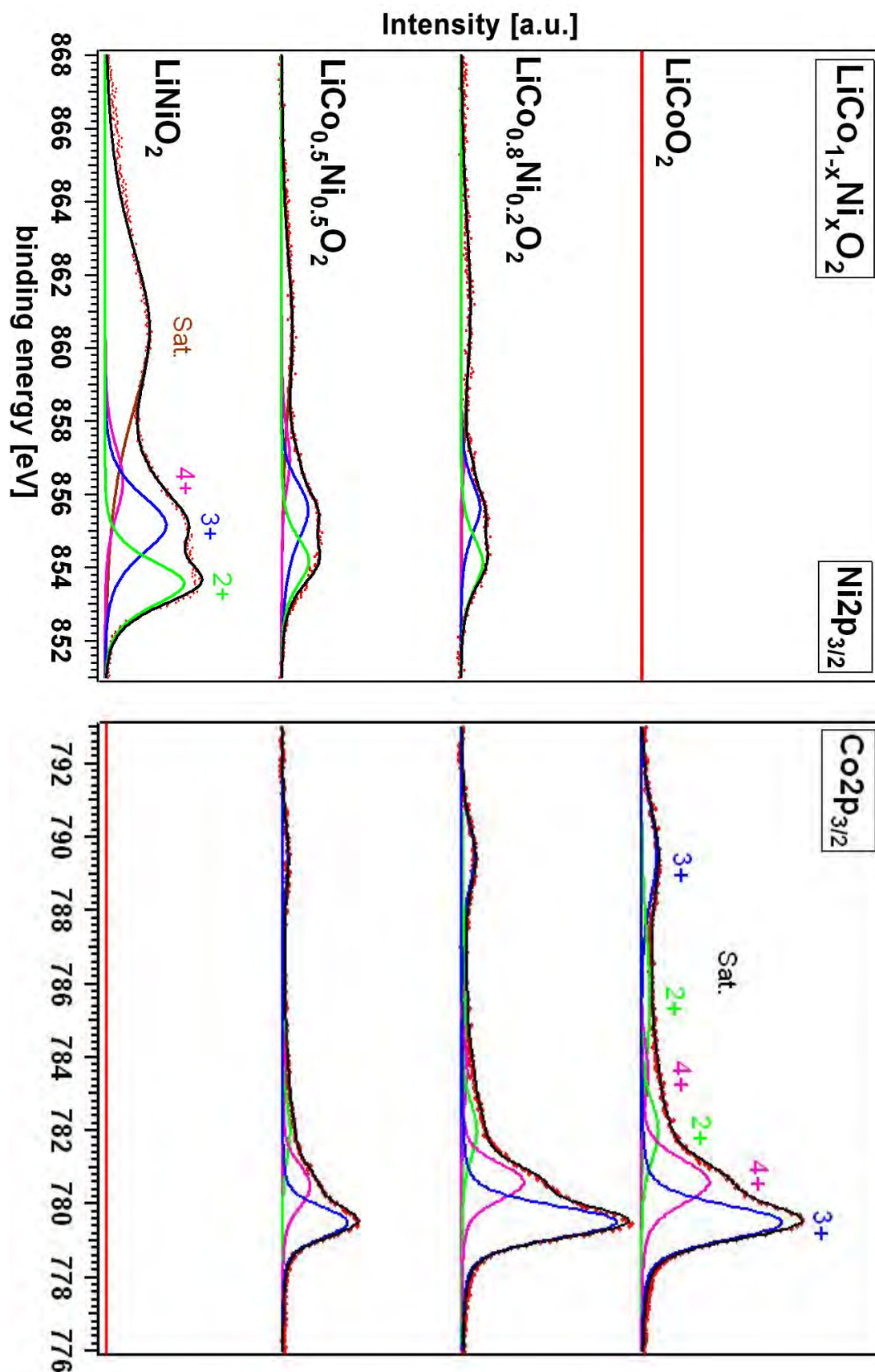


Abb. 6.6.4: Co 2p- und Ni 2p-Spektren von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0; 0,2; 0,5$ und 1) mit Entfaltung der Co $2p_{3/2}$ und Ni $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus

Anhand einer Entfaltung der $2p_{3/2}$ -Emissionen von Kobalt und Nickel lässt sich bestimmen in welchen nominellen Oxidationsstufen diese im Material vorliegen. Die Zuweisung der Oxidationsstufen zu den Einzelkomponenten des Spektrums geschah für das Nickel in Anlehnung an die Arbeit von Thissen *et al.* [126], für das Kobalt wurde die Dissertation von D. Ensling als Referenz verwendet.[75] In Abb. 6.6.4 sind die Ni 2p- und Co 2p-Emissionen für die gemessenen Pulver gezeigt. Die Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung ist an der Änderung der Intensitäten sehr gut nachzuvollziehen. Die Satellitenemissionen im Spektrum sind auf Endzustandeffekte zurückführen. Sie lassen sich durch Unterschiede in der Abschirmung des durch die einzelnen (Ni,Co) 2p-Emissionen photoinduzierten Lochzustands erklären, hervorgerufen durch eine andere Verteilung der Ladungsdichte.

Im Co 2p Spektrum von LiCoO_2 treten neben der zu erwartenden Co^{3+} Hauptkomponente noch Anteile von Co^{4+} und Co^{2+} auf. Das Vorliegen von weiteren Oxidationsstufen neben Co^{3+} deutet auf Verunreinigungen mit anderen Co-Oxiden wie CoO oder Co_2O_3 hin. Das Co^{4+} -Ion lässt sich durch einen Lithiumunterschuss im LiCoO_2 -Gitter erklären.

Im reinen LiNiO_2 sieht man eine deutliche Ni^{2+} -Emission. Dies deutet darauf hin, dass die Interpretation der elektronischen Struktur hier schwieriger ist als im LiCoO_2 , da man bei Betrachtung der formalen Oxidationsstufen auch Ni^{3+} als Hauptkomponente erwarten würde. Es gibt Arbeiten über NiO in der Literatur [127, 128], in denen die hier Ni^{3+} zugewiesene Emission mit einer relativen Verschiebung von 1,5 eV zur Ni^{2+} -Emission durch einen nicht-lokalen Abschirmungseffekt erklärt wird, der durch konkurrierende Einflüsse von Elektronen des nächsten Liganden und Elektronen von Liganden benachbarter Übergangsmetallionen verursacht ist. Die Ni^{2+} und Ni^{4+} Emissionen lassen sich hier ebenfalls durch Nickeloxide an der Oberfläche und lokalen Li-Unterschuss im Pulver erklären.

Die relativen Intensitäten der Einzelkomponenten der Co 2p- und Ni 2p-Emissionen ändern sich in $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ verglichen zu den reinen Phasen LiCoO_2 und LiNiO_2 nicht, so dass von keiner gegenseitigen Einflussnahme ausgegangen werden kann, sondern sich eine feste Lösung von LiCoO_2 und LiNiO_2 vermuten lässt.

6.2.4 sXPS-Analyse der Valenzbandemission

Die Valenzbandspektren der Pulver wurden an dem in Abschnitt 3.2.6 beschriebenen Strahlrohr TGM7 der Synchrotron-Einrichtung BESSY II in Berlin-Adlershof, gemessen und sind in Abb. 6.6.5 gezeigt. Die Anregungsenergie betrug 80 eV.

Bei der Analyse der aufgenommenen Valenzbandspektren ist es hilfreich, auf die Ergebnisse der DFT-Rechnungen aus Kapitel 5.1.2 zurückzugreifen.

Anhand der berechneten partiellen Zustandsdichten von LiCoO_2 , siehe Abb. 5.3 auf Seite 79, ergibt sich für das LiCoO_2 -Pulver, dass die elektronischen Zustände an der Valenzbandoberkante zum überwiegenden Teil Co 3d-Charakter besitzen. DFT-Rechnungen von LiNiO_2 aus der Literatur zeigen, dass für die Ni 3d-Zustände die gleiche Zuordnung möglich ist.[26] Daher wird im Folgenden die Emission bei etwa 1,5 eV Co 3d bzw. Ni 3d zugeordnet.

Die Übergangsmetall 3d-Emission an der Valenzbandoberkante ist bei steigender Substitution des Kobalts durch Nickel im Vergleich zum Rest des Valenzbandes immer weniger stark ausgeprägt. Dafür nimmt die Intensität der Emissionen zwischen $E_b = 8 \text{ eV} - 14 \text{ eV}$ bei steigendem Nickelgehalt immer deutlicher zu, was wieder durch eine stärkere Oberflächenverunreinigung der nickelreichen Pulver mit Lithiumcarbonaten, Lithiumhydroxiden und Lithiumoxiden erklärbar ist.[75] Eine getrennte Zuweisung der Emissionen zu jeweils Nickel und Kobalt ist nicht möglich.

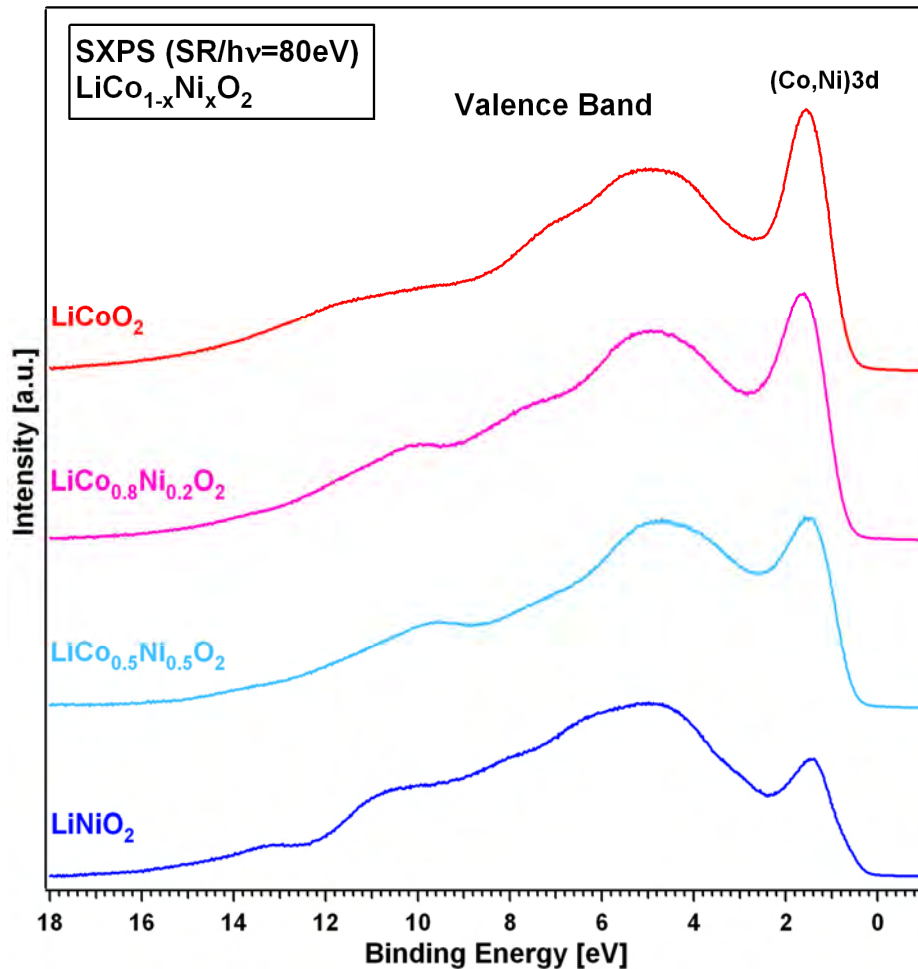


Abb. 6.6.5: sXPS Valenzbandspektren von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0; 0,2; 0,5$ und 1)

6.2.5 Analyse des Resonanzverhaltens der (Co, Ni) 3p-3d-Emission mit ResPES

Mit Hilfe der resonanten Photoemissionsspektroskopie sollte untersucht werden, in wie weit sich Kobalt und Nickel in ihrem Resonanzverhalten unterscheiden. Dazu wurden von den Pulvern, die nach AB 3, siehe Tab. 6.1 auf Seite 99, vorbehandelt wurden, Serien von Valenzbandspektren mit Anregungsenergien von $E_b = 30 \text{ eV} - 130 \text{ eV}$ in Schritten von 10 eV aufgenommen.

In den folgenden Abbildungen wird zusätzlich zur Serie der Valenzbandspektren der Verlauf der Valenzband- und im besonderen der Co 3d- bzw. Ni 3d-Intensität in Abhängigkeit von der Photonenenergie gezeigt. Um alle apparativen Parameter herauszurechnen, wurde die Intensität der Co 3d- bzw. Ni 3d-Emission zur Valenzbandintensität ins Verhältnis gesetzt und ebenfalls gegen die Photonenenergie aufgetragen. Abb. 6.6 zeigt die ResPES Valenzbandserie des LiCoO_2 -Pulvers. Schon im Verlauf der Valenzband- und Co 3d-

Intensitäten ist das Auftreten einer Antiresonanz bei einer Photonenenergie von 62 eV zu beobachten. Dies ist bei der Betrachtung des Intensitätsverhältnisses von $I(\text{Co}3d) / I(\text{VB})$ noch deutlicher zu sehen.

Der Mechanismus der Autoionisation, die dieses Resonanzverhalten begründet, wurde allgemein schon in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Im Falle des Co^{3+} im LiCoO_2 ergibt sich dann folgender Prozess:



Bei einer Photonenenergie von 62 eV wird also ein Co 3p-Elektron in die unbesetzten Zustände des Co 3d-Niveaus angeregt und ein 3p-Photoloch sowie ein angeregter Zustand $3p^5 d^{7*}$ erzeugt. Dieser relaxiert unter Auffüllung des Co 3p-Photolochs und Aussendung eines Photoelektrons e_f in den gleichen Endzustand, wie bei der direkten Photoemission:



Das erzeugte Photoelektron e_f hat bei beiden Prozessen die gleiche kinetische Energie.

Eine detaillierte Beschreibung des Resonanzverhaltens von LiCoO_2 auch unter Berücksichtigung von Endzustandseffekten findet sich in der Dissertation von Dr. D. Ensling.[75]

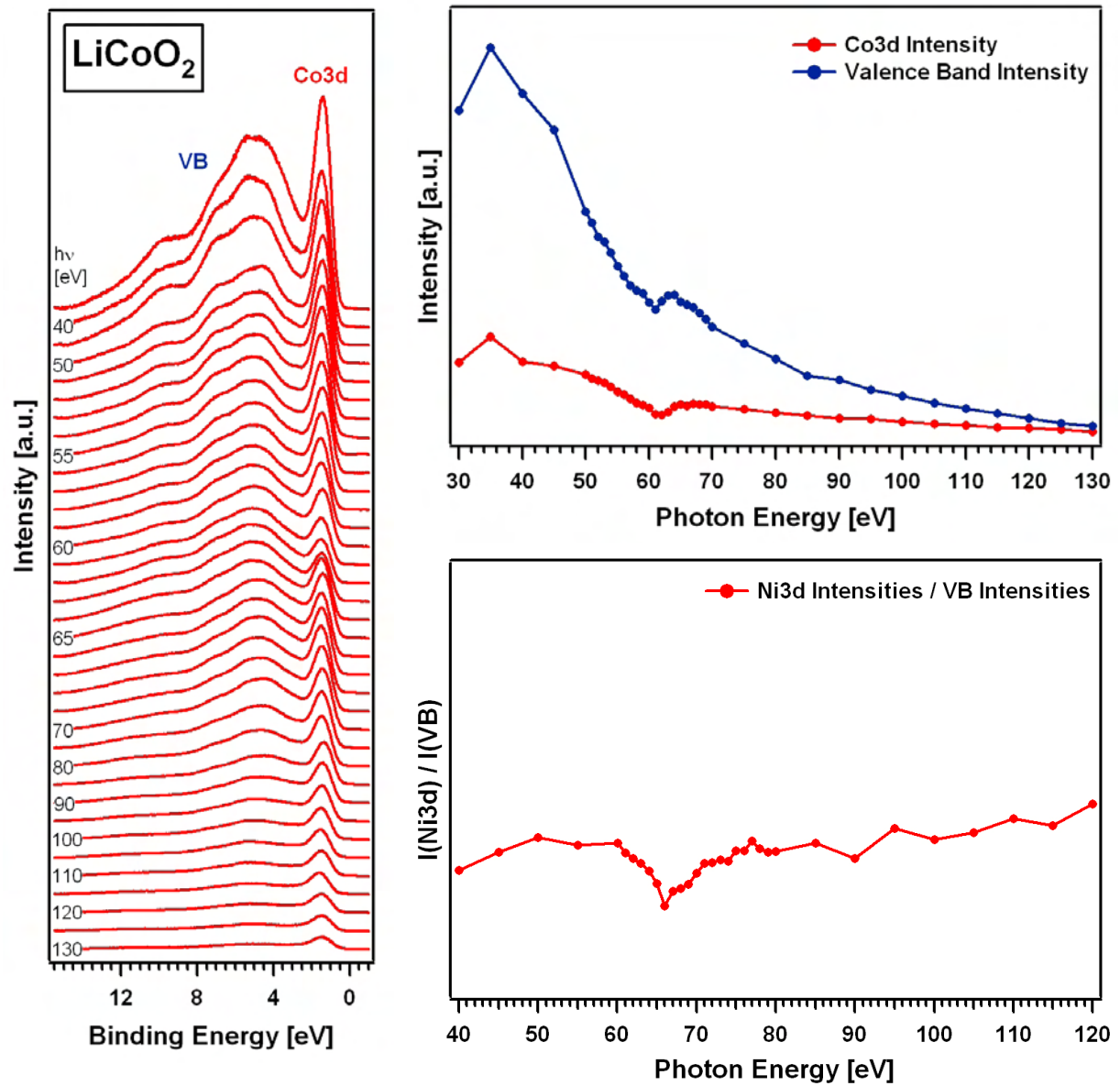


Abb. 6.6: ResPES-Serie und Intensitätsverläufe der Co 3d-Emission, des Valenzbandes und der Verlauf des Intensitätsverhältnisses $I(\text{Co } 3d) / I(\text{VB})$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie für das LiCoO_2 -Pulver

Bei der Valenzbandserie des LiNiO_2 -Pulver fällt wieder das stärkere Vorhandensein von Fremdphasen auf. Im Gegensatz zu LiCoO_2 lässt sich die Photonenenergie der Antiresonanz aus dem Verlauf der Valenzbandintensitäten nicht eindeutig bestimmen.

Die Auftragung des Intensitätsverhältnisses $I(\text{Ni } 3d) / I(\text{VB})$ zeigt jedoch einen deutlichen Antiresonanzpeak bei einer Photonenenergie von 66 eV.

Der Autoionisationsprozess für die Ni 3p-3d Zustände lässt sich analog den Gleichungen 6.1 und 6.2 wie folgt formulieren.



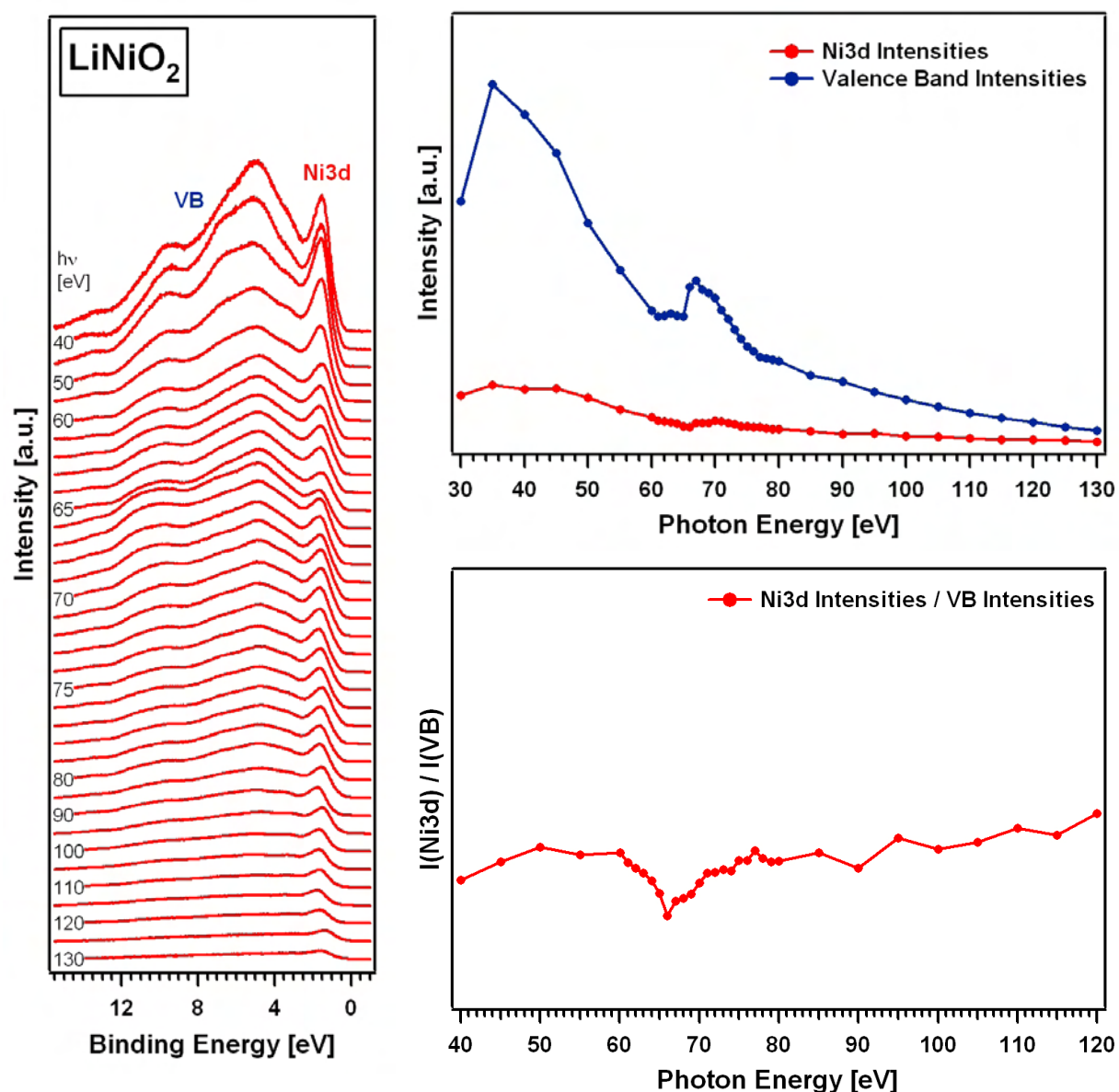


Abb. 6.7: ResPES Serie und Intensitätsverläufe der Co 3d-Emission, des Valenzbandes und der Verlauf der Intensitätsverhältnisse $I(\text{Ni}3d) / I(\text{VB})$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie für das LiNiO_2 -Pulver.

Nachdem die Photonenenergie für die Antiresonanzen Co 3p-3d und Ni 3p-3d aus den LiCoO_2 - und LiNiO_2 -Pulvern bestimmt wurden, sollte das Resonanzverhalten der Mischphasen untersucht werden.

Bei $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$, siehe Abb. 6.8, sind in der Auftragung des Intensitätsverhältnisses $I(\text{Co } 3d, \text{Ni } 3d) / I(\text{VB})$ beide Antiresonanzpeaks bei den entsprechenden Photonenenergien von 62 eV für den Co 3p-3d-Übergang und 66 eV für den Ni 3p-3d-Übergang zu finden. Auch das Verhältnis von Co zu Ni im Pulver spiegelt sich im Intensitätsverhältnis wieder. Sehr deutlich wird dies auch für $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, siehe Abbildung Abb. 6.9. Hier ist das Intensitätsverhältnis $I(\text{Co } 3d, \text{Ni } 3d) / I(\text{VB})$ der Antiresonanzpeaks für Co und Nickel annähernd identisch. Dies bestätigt somit auch die Berechnung der Stöchiometrie in Tab. 6.2 auf Seite 102.

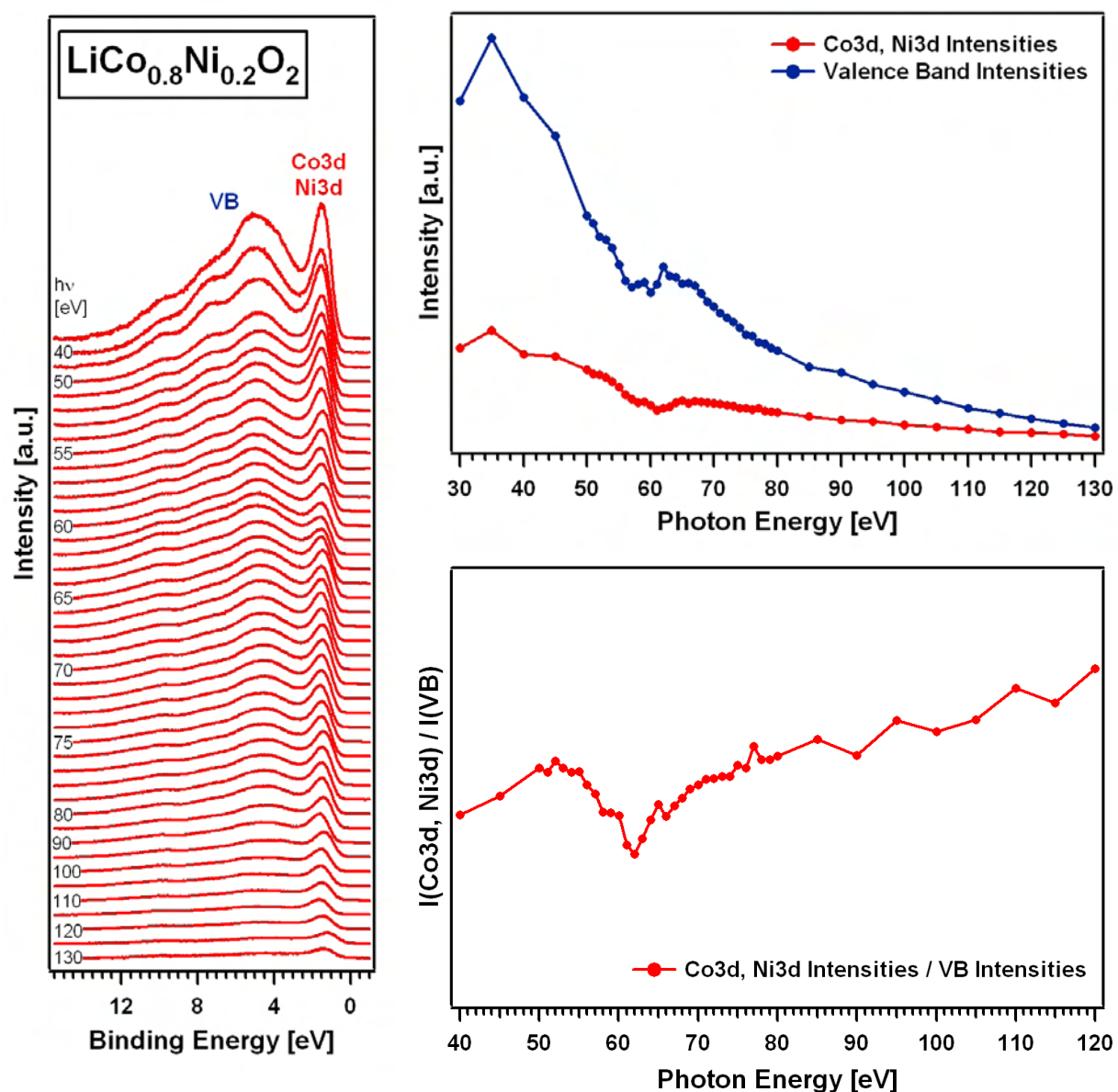


Abb. 6.8: ResPES-Serie und Intensitätsverläufe der Co und Ni 3d-Emission, des Valenzbandes und der Verlauf der Intensitätsverhältnisse $I(\text{Co 3d, Ni 3d}) / I(\text{VB})$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie für das $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ -Pulver

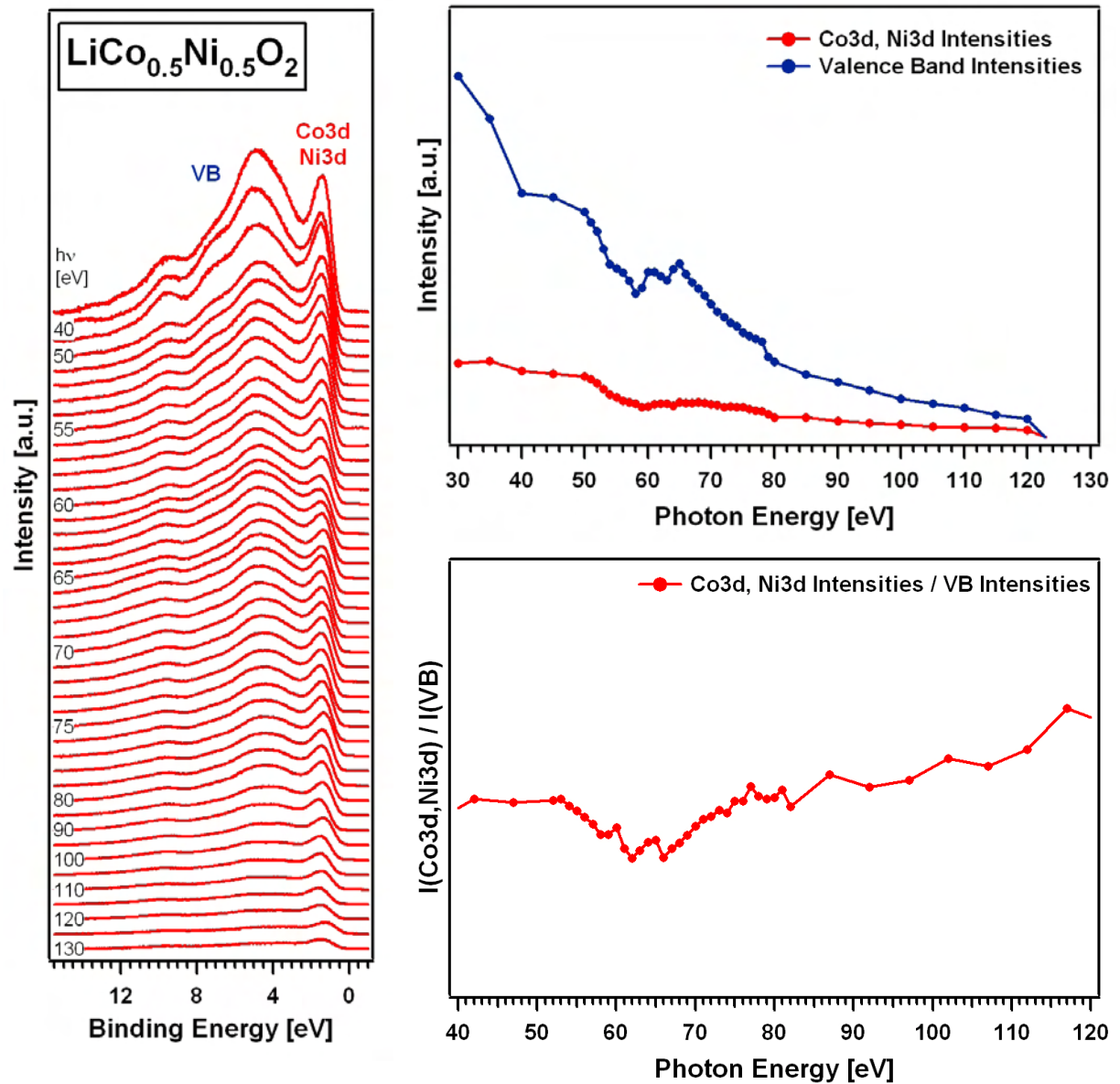


Abb. 6.9: ResPES-Serie und Intensitätsverläufe der Ni und Co 3d-Emission, des Valenzbandes und der Verlauf der Intensitätsverhältnisse $I(\text{Co } 3d, \text{Ni } 3d) / I(\text{VB})$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie für das $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ -Pulver

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung der Elektronenstruktur von Interkalationsmaterialien, die für den Einsatz als Kathodenmaterial in Batterien geeignet sind. Die Elektronenstruktur der Interkalationsverbindung $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Na}$ wurde einerseits mit der PES experimentell bestimmt und andererseits mit Hilfe der DFT berechnet. Besonders aussagekräftig ist die resonante PES, mit der es gelungen ist, die partiellen Zustandsdichten und atomaren Partialladungen für Vanadium und Sauerstoff für die untersuchten Proben zu bestimmen. Die experimentell gewonnenen Partialladungen und partiellen Zustandsdichten konnten durch DFT-Rechnungen untermauert werden, wobei sich die Baderanalyse als geeignetes Mittel herausstellte, um Partialladungen und partielle Zustandsdichten zu definieren. Der in Kapitel 4.4 vorgenommene Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Für die Verbindung LiCoO_2 wurde die Elektronenstruktur mit verschiedenen in der DFT anwendbaren Funktionalen beschrieben. Es zeigte sich, dass die Verwendung des GGA + U -Potential mit einem effektiven U -Parameter von 2,9 eV die beste Übereinstimmung mit dem Experiment für die Bandlücke und den Verlauf der PE-Spektren ergibt.

Wie aus Literaturdaten für CoO und LiCoO_2 bekannt, ist die Beschreibung der Elektronenstruktur dieser kobalthaltigen Verbindungen wegen der Elektronenkorrelation der Co 3d-Zustände schwierig. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit DFT-Rechnungen mit verschiedenen Funktionalen durchgeführt. Es zeigte sich, dass eine quantitative Bestimmung der partiellen Zustandsdichten für Co und O nicht möglich war. So wurde der Vergleich zwischen Theorie und Experiment auf die Gesamtzustandsdichte aus den von D. Ensling durchgeführten Experimenten beschränkt. Dabei zeigte sich, dass eine Normierung der berechneten partiellen Zustandsdichten auf die von Yeh und Lindau berechneten Photoionisationswirkungsquerschnitte für unterschiedliche Anregungsenergien die sich daraus ergebenden Intensitätsänderungen im Photoelektronenspektrum sehr gut widerspiegelt.

Für die Lithiumauslagerung aus Li_xCoO_2 lagen zum Ende dieser Arbeit noch keine PES-Experimente vor. Interessant ist hier der Verlauf des Gitterparameters c als Funktion von x . Das nicht-Vegardsche Verhalten konnte auch durch DFT-Rechnungen verifiziert werden. Hierzu sind einfache Modellsysteme und die Verwendung des LDA-Funktionalen geeignet.

Der Trend sowie die Lage des Maximums werden richtig wiedergegeben, allerdings sind durch den für die LDA bekannten *overbinding*-Effekt die Gitterkonstanten etwas kleiner als im Experiment gefunden. Bei der Analyse der berechneten Zustandsdichten lassen sich unterschiedliche Bereiche in den neuen unbesetzten Zuständen erkennen, die nacheinander entleert werden. Diesen Effekt lohnt es durch weitere Untersuchungen wie der Analyse der Ladungsdichte oder die Berechnung mit aufwendigeren Potentialen wie z.B. B3LYP näher zu betrachten. Bei steigendem x ergeben sowohl die LDA als auch die LDA+ U Rechnungen eine Zunahme in der Kovalenz der Co-O-Bindung.

Als rein experimenteller Teil dieser Arbeit wurde die Elektronenstruktur von Pulverproben der Zusammensetzung LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ und $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ und LiNiO_2 mit der XPS und der resonanten Photoemission untersucht. Es zeigten sich deutliche Verunreinigungen an der Oberfläche, die nur zum Teil durch Ausheizen der Probe vor der Messung entfernt werden konnten. Die Lage der Antiresonanz für den (Co,Ni) 3p-3d Übergang ließ sich im Resonanzspektrum jedoch sehr gut erkennen. Die Lage der Antiresonanzpeaks für Ni und Co war in den reinen Verbindungen und den Mischphasen gleich, so dass sich hier keine Verschiebung der Elektronenzustände im Valenzbereich durch die Koexistenz beider Übergangsmetalle im Material erkennen lässt. Die erste stark ausgeprägte Emission an der Valenzbandkante hat ihren Ursprung in Ni 3d- und Co 3d-Zuständen, die energetisch so dicht zusammen liegen, dass keine getrennte Zuweisung möglich ist.

Auch für LiNiO_2 und die Mischsysteme wäre in Fortsetzung dieser Arbeit ein Vergleich der PE-Spektren mit DFT-Rechnungen vielversprechend. Hierzu müssen sauber gesputterte Schichten mit hoher Oberflächenreinheit vorliegen, wie es bei der in dieser Arbeit betrachteten $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Na}$ - und LiCoO_2 -Schichten gegeben war. Bei Pulverproben ist es äußerst schwierig, Proben mit so einer Reinheit zu synthetisieren, dass ein Vergleich der gemessenen Elektronenstruktur mit DFT-Rechnungen sinnvoll wird.

Literaturverzeichnis

1. D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. DiSalvo, J.N. Carides, *Journal of the Electrochemical Society* **126**(3), 497-499 (1979).
2. T. Nagura, K. Tazawa, *Prog. Batteries Sol. Cells*, 20 (1990).
3. J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, Xiaohua Yu, R.A. Zuhr, *Journal of Power Sources* **54**(1), 58-62 (1995).
4. C. Delmas, S. Brethes, M. Menetrier, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii* **310**(11), 1425-1430 (1990).
5. W. Dong, D. R. Rolison, B. Dunn, *Electrochemical and Solid State Letters* **3**(10), 457-459 (2000).
6. C.G. Granquist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, Amsterdam, 1995.
7. D.B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *Journal of the Electrochemical Society* **143**(7), 2099-2104 (1996).
8. C.E. Mortimer, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 2001.
9. *World Batteries to 2010*, Report, Freedonia Group, 2006.
10. M. Winter, R.J. Brodd, *Chemical Reviews* **104**(10), 4245-4269 (2004).
11. D.R. Sadoway, A.M. Mayes, *MRS Bulletin* **27**(8), 590-592 (2002).
12. N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *Journal of Power Sources* **119**, 171-174 (2003).
13. P.G. Bruce, *Chemical Communications* **19**, 1817-1824 (1997).
14. G. A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Kluwer, 2004.
15. Born, M. and J.R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Ann. Physik, 1927. **84**: p. 457-84.
16. V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126-148 (1930).
17. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89-111 (1928).
18. W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, WILEY-VCH, Weinheim, 2000.
19. F. Bloch, *Z. Phys* **52**, 555 (1928).
20. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**(3B), 864 (1964).

21. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**(4A), 1133 (1965).
22. D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**(7), 566-569, (1980).
23. L.J. Sham, M. Schluter, *Phys. Rev. Lett.* **51**(20), 1888-1891 (1983).
24. A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, R. Car, *Phys. Rev. B* **53**(3), 1180-1185 (1996).
25. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**(11), 6671-6687 (1992).
26. V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, *J. Phys. Cond. Mat.* **9**(4), 767-808 (1997).
27. Anisimov, V.I., J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**(3), 943-954 (1991).
28. S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**(3), 1505-1509 (1998).
29. A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**(8), R5467-R5470 (1995).
30. F. Zhou, M. Cococcioni, C.A. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **70**(23) 235121 (2004).
31. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**(7), 5648-5652 (1993).
32. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**(6), 3098-3100 (1988).
33. C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**(2), 785-789 (1988).
34. T. Bredow, A.R. Gerson, *Phys. Rev. B* **61**(8), 5194-5201 (2000).
35. I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New York, 2000.
36. H. Bross, *Helv. Phys. Acta* **41**(6-7), 717 (1968).
37. H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schub, H. Stohr, *Phys. Rev. B* **2**(8), 3098-3103 (1970).
38. H. Bross, H. Stohr, *Phys. Lett.* **8**(1), 25-26 (1964).
39. W. Kohn, N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**(5), 1111-1120 (1954).
40. J. Korringa, *Physica* **13**(6-7), 392-400 (1947).
41. E.P. Wigner, F. Seitz, *Sol. Stat. Phys.- Advances in Research and Applications* **1**, 97-126 (1955).
42. O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**(8), 3060-3083 (1975).

43. O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta R.W. Tank, C. Arcangeli, O. Jepsen, G. Krier, *Developing the MTO Formalism. in: Electronic Structure and Physical Properties of Solids. The Uses of the LMTO Method*, ed. H. Dreyssé. Berlin/Heidelberg: Springer (2000); *Lect. Notes Phys.* **535**, 3-84 (2000).
44. H.L. Skriver, *The LMTO-Method*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1984.
45. P. Blaha, K. Schwarz, P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **37**(6), 2792-2796 (1988).
46. G. Kresse, J. Furthmuller, *Comp Mat. Sci.* **6**(1), 15-50 (1996).
47. G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**(16), 11169-11186 (1996).
48. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**(17), 13115-13118 (1993).
49. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**(20), 14251-14269 (1994).
50. P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**(24), 17953-17979 (1994).
51. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**(3), 1758-1775 (1999).
52. J.L.F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**(4), 045121 (2007).
53. J.P. Perdew, K. Burke, Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865-3868 (1996).
54. A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, *J. Phys. Cond. Mat.* **15**(6) 979-996 (2003).
55. R. Dovesi, V.R.S., C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL06 User's Manual*. University of Torino, 2006.
56. T. Bredow, P. Heitjans, M. Wilkening, *Phys. Rev. B* **70**(11), 115111 (2004).
57. R. Dovesi, C. Roetti, V. R. Saunders, *Faraday Discussions* **106**, 173-187 (1997).
58. T. Bredow, K. Jug, R.A. Evarestov, *Phys. Stat. Sol. B* **243**(2), R10-R12 (2006).
59. R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, 1990.
60. G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jonsson, *Comp. Mat. Sci.* **36**(3), 354-360 (2006).
61. C. Gatti, P. Fantucci, G. Pacchioni, *Theor. Chim. Acta* **72**(5-6), 433-458, (1987).
62. D. Briggs, M. Seah, *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Practical Surface Analysis. Vol. 1.*, WILEY, Chichester, 1990.
63. S. Huefner, *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*, Springer, Berlin, 1995.

64. W. Schattke, M.A.V. Hove, *Solid-State Photoemission and Related Methods: Theory and Experiment. General Solid State Physics*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
65. H. Hertz, *Ann. Physik* **31**, 983 (1887).
66. A. Einstein, *Ann. Physik* **17**, 132 (1905).
67. A. Thissen, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg, Shaker Verlag, Aachen, 2001.
68. C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigné, J. Lecante, K.P. Jain, P. Thiry, R. Pincheaux, Y. Pétroff, L.M. Falicov, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1632 (1977).
69. S.M. Butorin, D.C. Mancini, J. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, M. Nakazawa, S. Tanaka, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Ma, K.E. Myano, B.A. Karlin, D.K. Shuh, *Phys. Rev. Lett.* **77**(3), 574-577 (1996).
70. L.C. Davis, L.A. Feldkamp, *Phys. Rev. B* **23**(12), 6239-6253 (1981).
71. J. Okabayashi, A. Kimura, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **59**(4), R2486-R2489 (1999).
72. U. Fano, *Phys. Rev.* **1**(6), 1866 (1961).
73. L.C. Davis, L.A. Feldkamp, *Phys. Rev. B* **15**(6), 2961-2969 (1977).
74. L.C. Davis, L.A. Feldkamp, *Phys. Rev. A* **17**(6), 2012-2022 (1978).
75. D. Ensling, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, 2006.
76. S. Doniach, M. Sunjic, *J. Phys. C Sol. Stat. Phys.* **3**(2), 285 (1970).
77. P. Atkins, *Physikalische Chemie*, VHC-Verlag, Weinheim, 1996.
78. S. Tougaard, *Surface and Interface Analysis* **9**(1-6), 135-135 (1986).
79. D.A. Shirley, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **18**(3), 314-315 (1973).
80. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.M. Raymond, L.H. Gale, *Surface and Interface Analysis* **3**(5), 211-225 (1981).
81. R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst. C* **42**, 1467-1469 (1986).
82. H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden, M., C. Geibel, *Phys. Rev. Lett.* **80**(23), 5164-5167 (1998).
83. Z.S. Popovic, F.R. Vukajlovic, *Phys. Rev. B* **59**(8), 5333-5340 (1999).
84. V. Eyert, K.H. Hock, *Phys. Rev. B* **57**(20), 12727-12737 (1998).
85. N. Kenny, C. Kannnewur, D.H. Whitmore, *J. Phys. Chem. Sol.* **27**(8), 1237 (1966).

86. R.W. Godby, M. Schlüter, L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **36**(12), 6497-6500 (1987).
87. C. J. Bradley, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids. Representations Theory for Point Groups and Space Group*, Clarendon Press, Oxford, 1972.
88. O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, J. Hugel, *Phys. Rev. B* **62**(24), 16392-16401 (2000).
89. M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, *Phys. Rev. B* **70**(4), 045422 (2004).
90. A.N. Yaresko, V.N. Antonov, H. Eschrig, P. Thalmeier, P. Fulde, *Phys. Rev. B* **62**(23), 15538-15546 (2000).
91. Q.H. Wu, A. Thissen, W. Jaegermann, *Surf. Sci.* **578**(1-3), 203-212 (2005).
92. S. Laubach, *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, 2003.
93. D.C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **61**(14), 9558-9606 (2000).
94. J. Hemberger, M. Lohmann, M. Nicklas, A. Loidl, M. Klemm, G. Obermeier, S. Horn, *Europhys. Lett.* **42**(6), 661-666 (1998).
95. M.N. Popova, A.B. Sushkov, A.N. Vasilev, M. Isobe, Y. Ueda, *JETP Lett.* **65**(9), 743-748 (1997).
96. Q.H. Wu, A. Thissen, W. Jaegermann, *Sol. Stat. Ion.* **167**(1-2), 155-163 (2004).
97. SPECS_GmbH, *Manual of PHOIBOS HCA3500*, Berlin, 2003.
98. J.J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**(1), 1-155 (1985).
99. B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, E. Guziewicz, K. Szamota-Sadowska, *Acta Physica Polonica B* **30**(6), 2097-2106 (1999).
100. H.J. Orman, P.J. Wiseman, *Acta Cryst. C* **40**, 12-14 (1984).
101. W.D. Johnston, R.R. Heikes, D. Sestrich, *J. Phys. Chem. Sol.* **7**(1), 1-13 (1958).
102. G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, *J. Electrochem. Soc.* **143**(3), 1114-1123 (1996).
103. C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Physica B & C* **99**(1-4), 81-85 (1980).
104. E. Rossen, J.N. Reimers, J.R. Dahn, *Sol. Stat. Ion.* **62**(1-2), 53-60 (1993).
105. E.I. Santiago, P.R. Bueno, A.V.C. Andrade, C.O. Paiva-Santos, L.O.S. Bulhos, *Journal of Power Sources* **125**(1), 103-113 (2004).
106. M. Carewska, S. Scaccia, F. Croce, *Sol. Stat. Ion.* **93**(3-4), 227-237 (1997).
107. R.J. Gummow, M.M. Thackeray, *Sol. Stat. Ion.* **53-6**, 681-687 (1992).

108. M.T. Czyzyk, R. Potze, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **46**(7), 3729-3735 (1992).
 109. K. Kushida, K. Kuriyama, *Sol. Stat. Commun.* **123**(8), 349-352 (2002).
 110. J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M. de Groot, T.S. Turner, *Phys. Rev. B* **44**(12), 6090-6103 (1991).
 111. J.N. Reimers, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **139**(8), 2091-2097 (1992).
 112. A. Van der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **58**(6), 2975-2987 (1998).
 113. C. Wolverton, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**(4), 2242-2252 (1998).
 114. C. Wolverton, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **81**(3), 606-609 (1998).
 115. M. Menetrier, I. Saadoune, S. Levasseur, C. Delmas, *J. Mat. Chem.* **9**(5), 1135-1140 (1999).
 116. H. Ehrenberg, persönliche Mitteilung.
 117. C.A. Marianetti, G. Kotliar, G. Ceder, *Nature Materials* **3**(9), 627-631 (2004).
 118. H. Arai, Y. Sakurai, J. Yamaki, *Sol. Stat. Ion.* **80**(3-4), 261-269 (1995).
 119. G. Dutta, A. Manthiram, J. B. Goodenough, *J. Sol. Stat. Chem.* **96**(1), 123-131 (1992).
 120. J. Morales, C. Perezvicente, J.L. Tirado, *Mat. Res. Bull.* **25**(5), 623-630 (1990).
 121. E. Zhecheva, R. Stoyanova, *Sol. Stat. Ion.* **66**(1-2), 143-149 (1993).
 122. A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, *Sol. Stat. Ion.* **90**(1-4), 83-90 (1996).
 123. J.C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden, P. Vinatier, A. Levasseur, *Thin Solid Films* **384**(1), 23-32 (2001).
 124. A.M. Andersson, A M Haasch, R Haasch, *J. Electrochem. Soc.* **149**(10), A1358-A1369 (2002).
 125. L.Z. Liu, V. E Henrich, W. P Ellis, I. Shindo, *Phys. Rev. B*, 1996. **54**(3), 2236-2239 (1996).
 126. A. Thissen, D. Ensling, F. J. F. Madrigal, W. Jaegermann, *Chemistry of Materials* **17**(20), 5202-5208 (2005).
- [H1] *Microsoft Office Word 2003*, Textverarbeitungsprogramm, Microsoft Corporation, **2003**.
- [H2] Dudenredaktion (Hg.), *Die deutsche Rechtschreibung*, Band1 (Dudenverlag, Mannheim, 2000), 22.Auflage.

- [H3] Igor von WaveMetrics
- [H4] Microcal Software Inc., *Microcal™ Origin®*, Version 6.0, Northampton, **1999**.
- [H5] Crystal Impact, K.Brandenburg, *Diamond Ver. 2.1b*, Program for Displaying Crystal Structures, Bonn, **1999**.
- [H6] *Acrobat Professional 7.0*, Adobe, **2004**.
- [H7] *Photoshop CS2 Version 9.0.2*, Programm zur Bildbearbeitung, Adobe, **2005**.

Anhang

Anhang A. Berechnete Zustandsdichten

Anhang B. Hilfsmittel

A. Berechnete Zustandsdichten

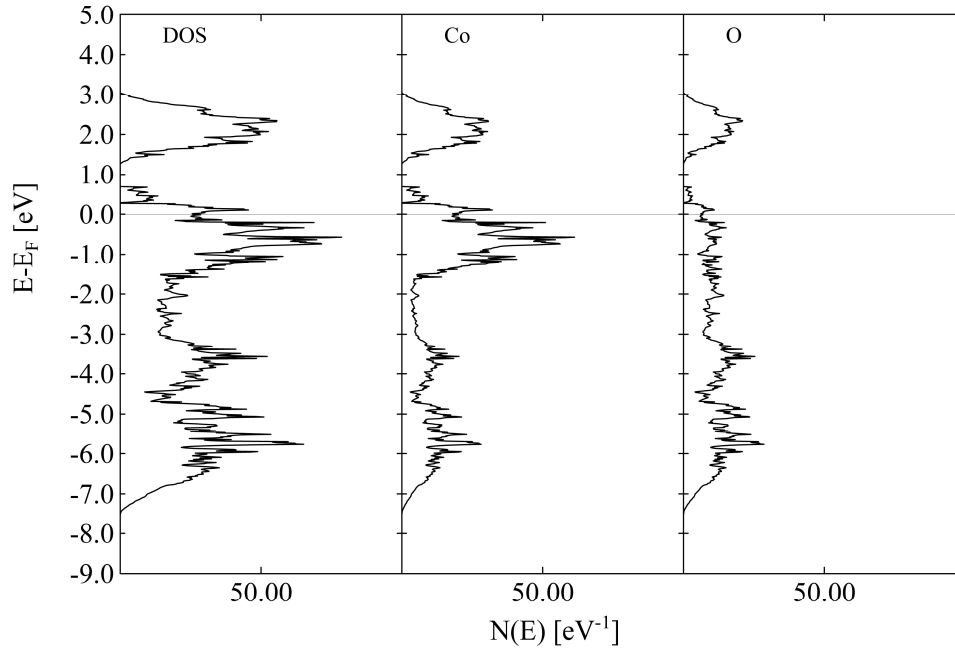


Abb. A.1: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,083$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

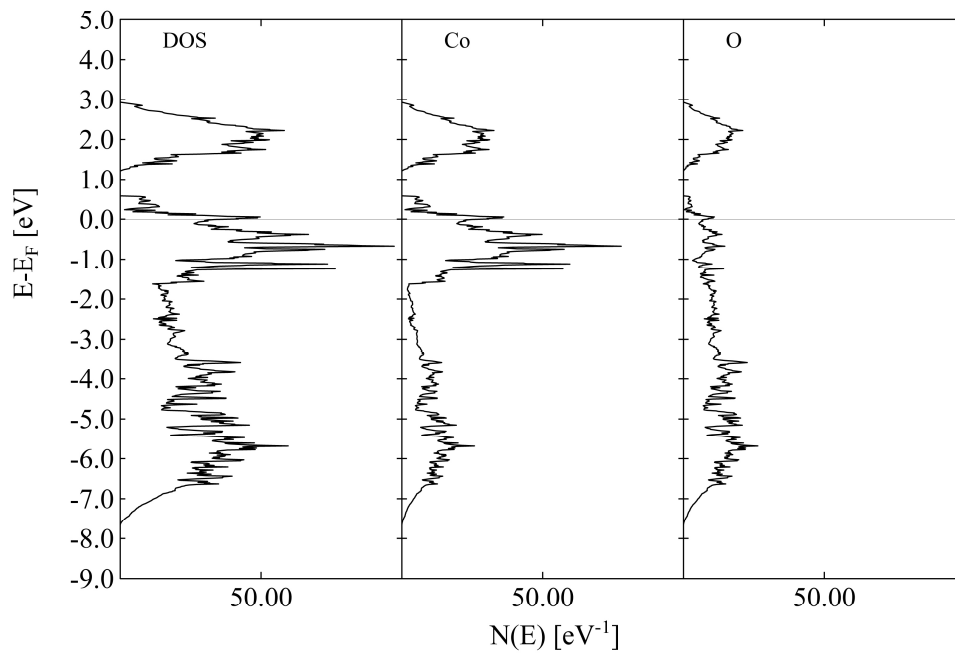


Abb. A.2: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,250$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

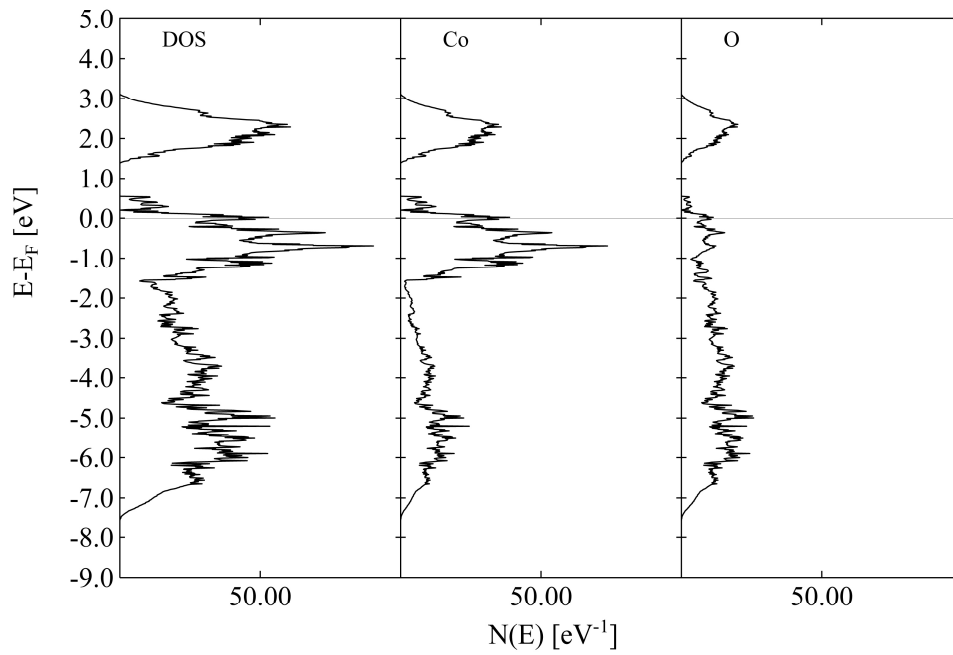


Abb. A.3: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,333$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

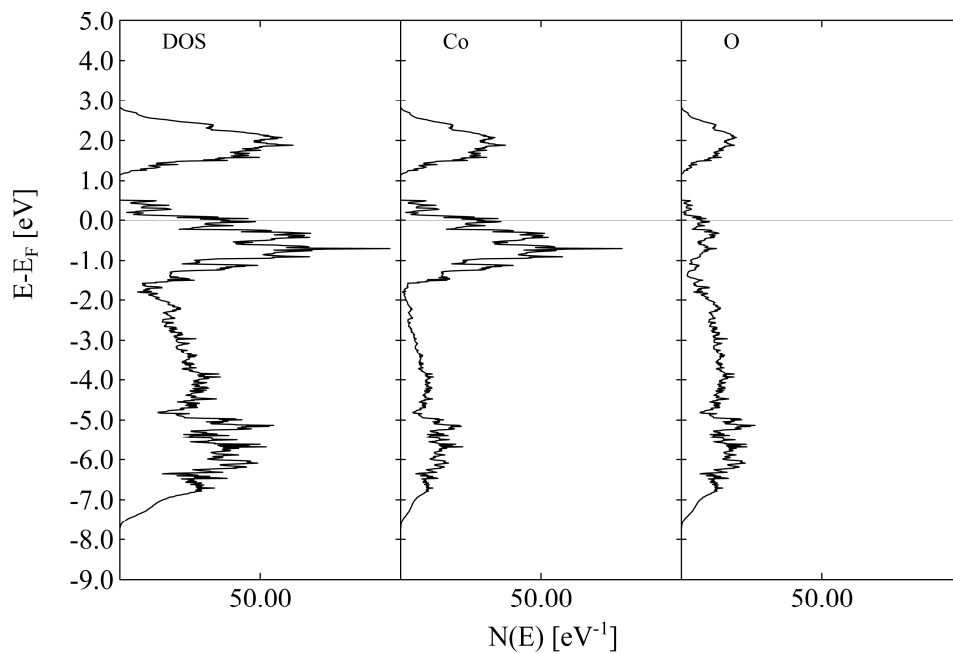


Abb. A.4: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,417$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

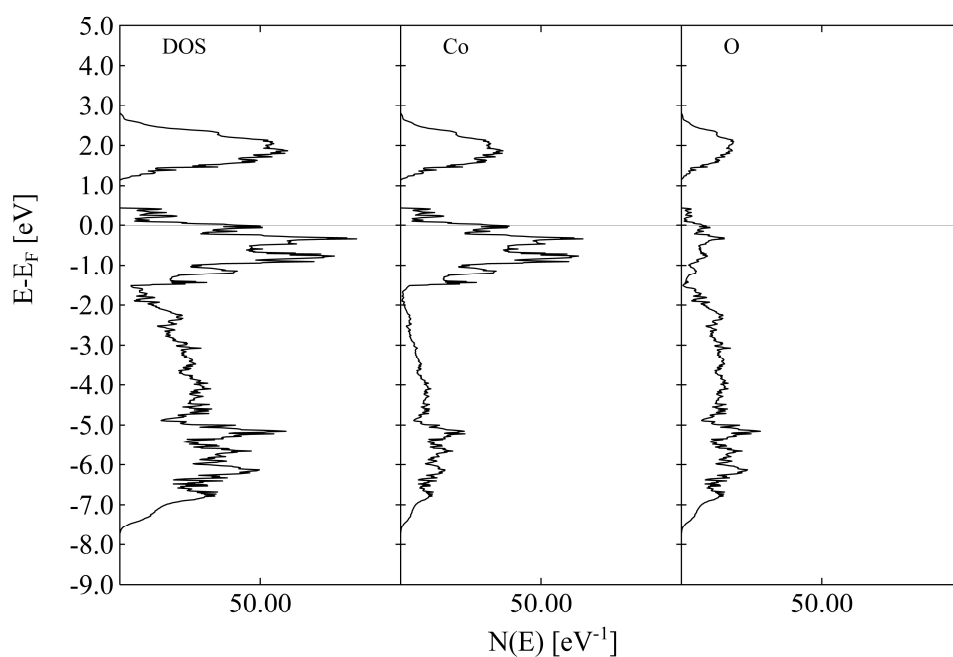


Abb. A.5: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,500$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

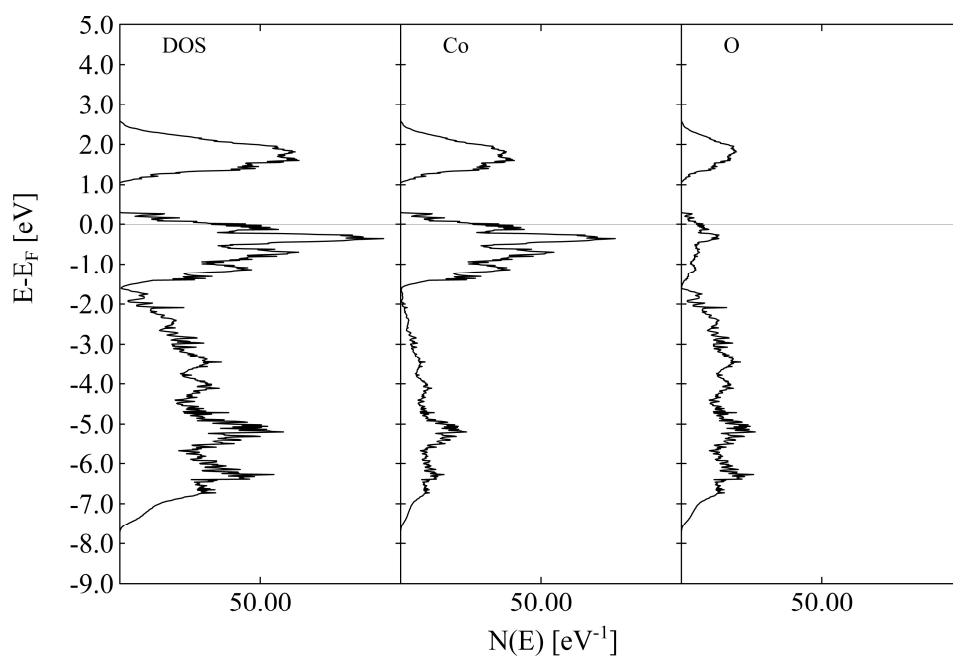


Abb. A.6: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,583$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

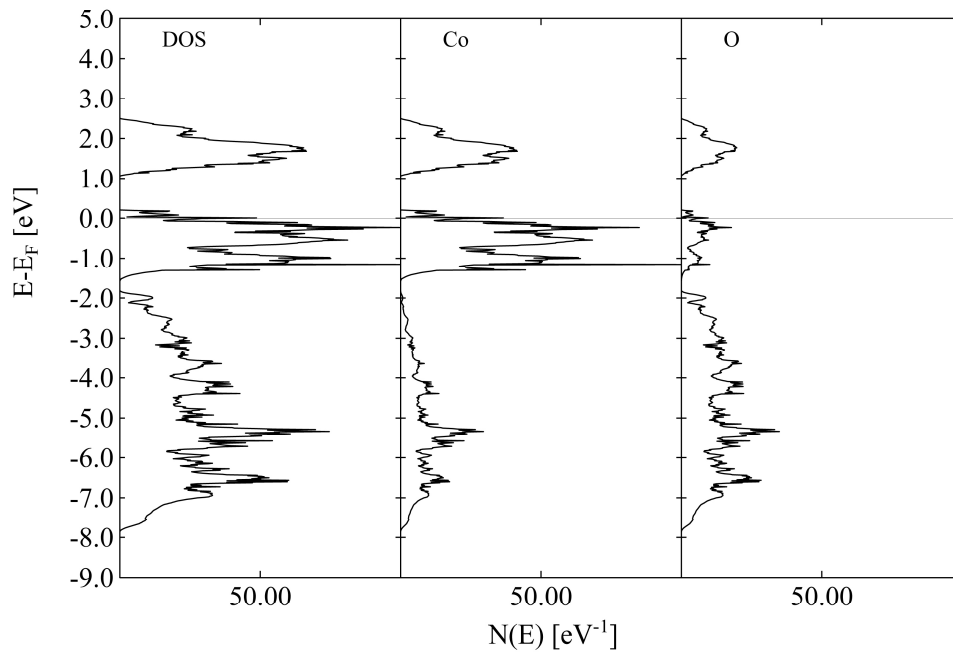


Abb. A.7: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,750$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

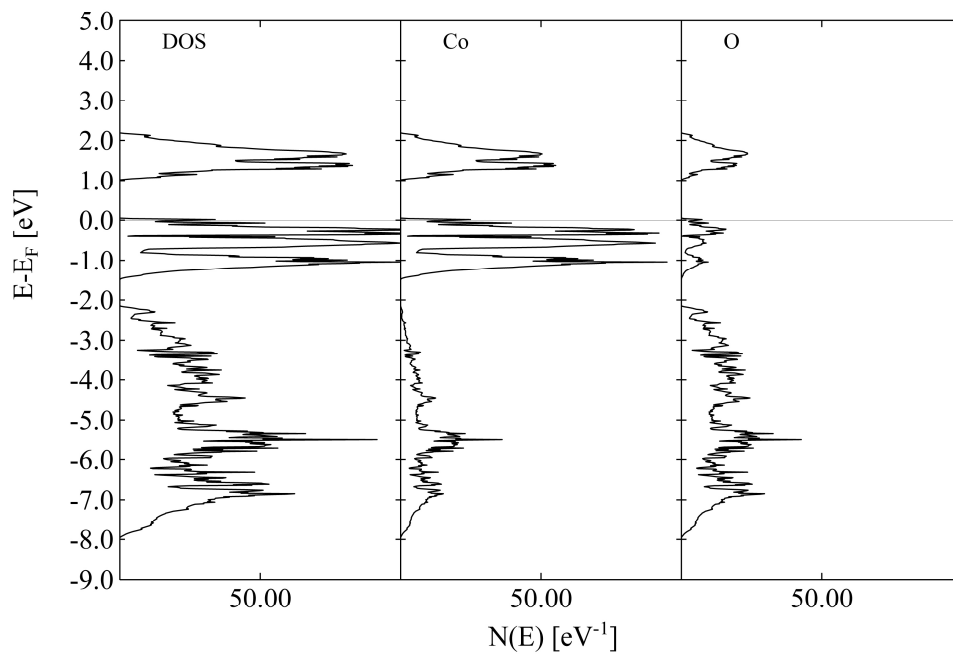


Abb. A.8: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,917$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

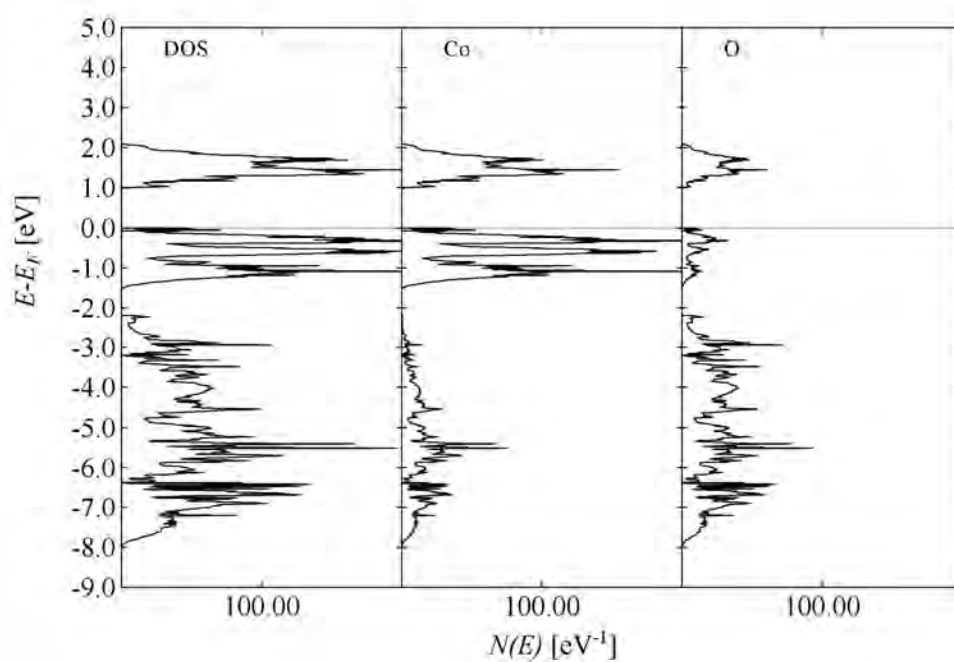


Abb. A.9: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,958$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

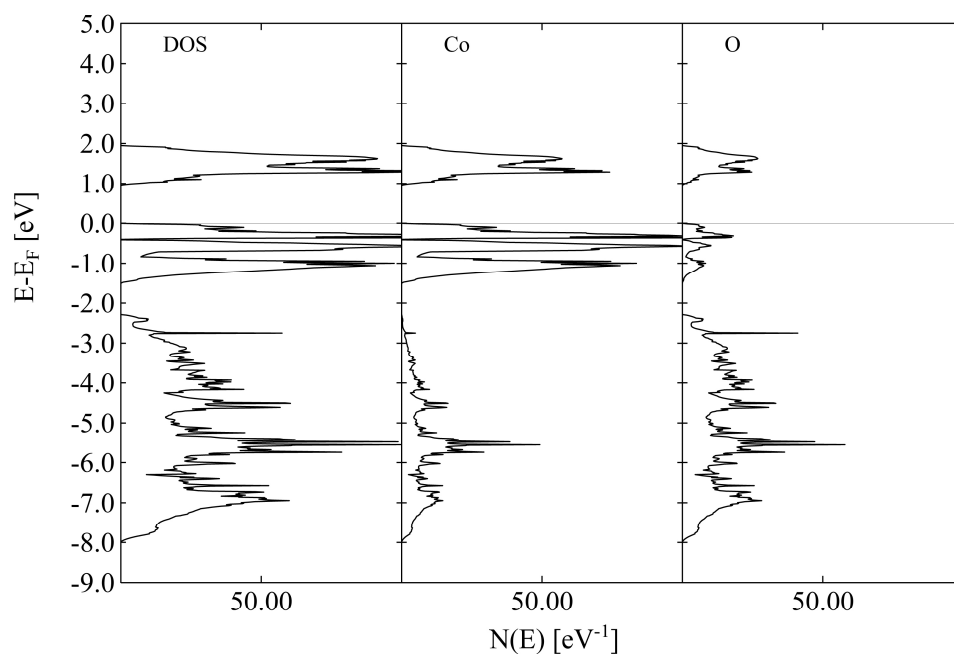


Abb. A.10: Mit dem LDA-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 1$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

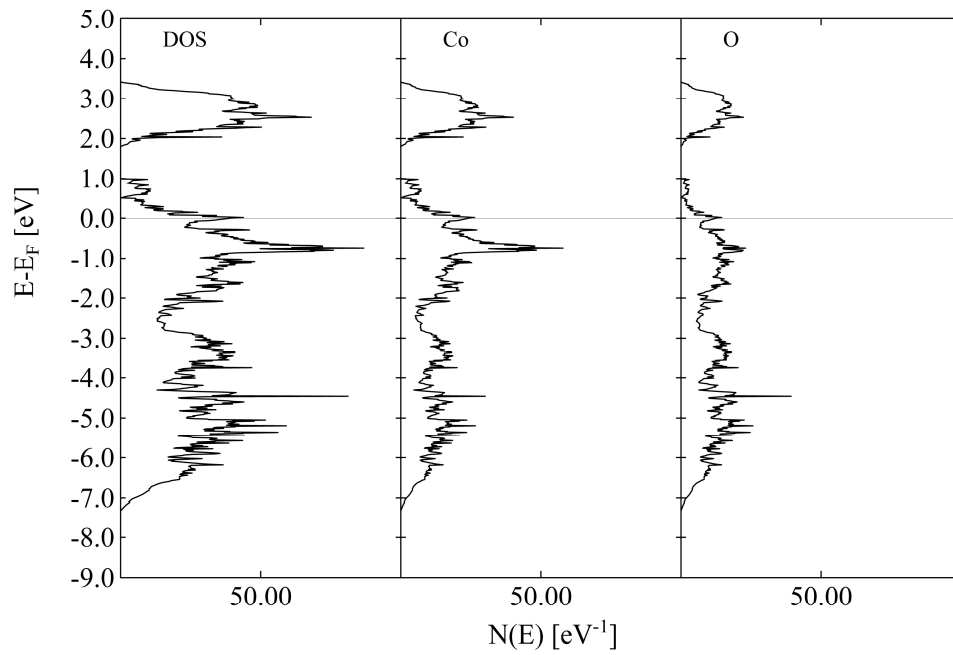


Abb. A.11: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,083$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

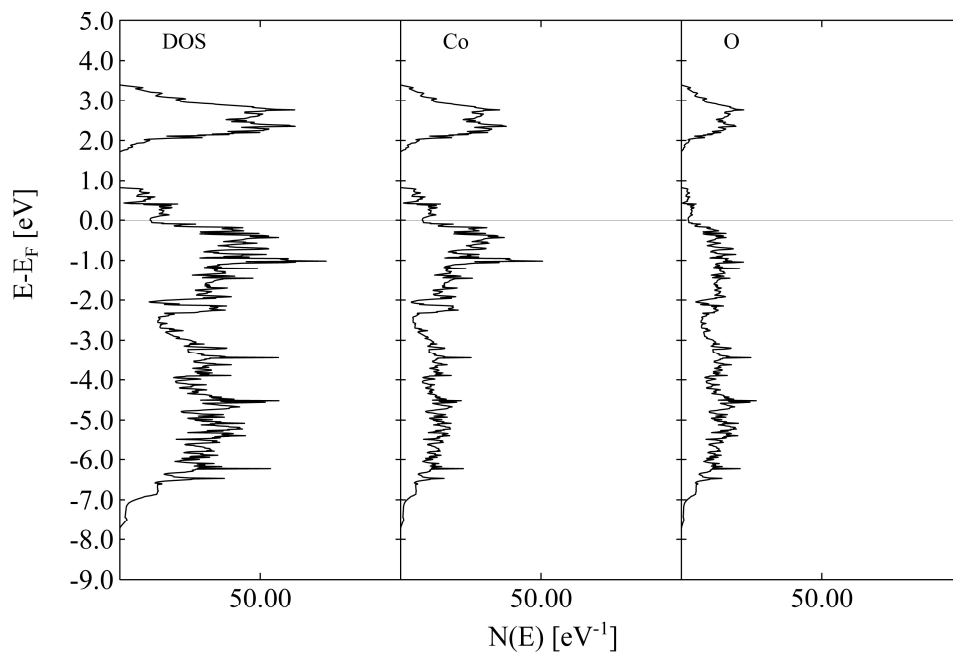


Abb. A.12: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,250$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

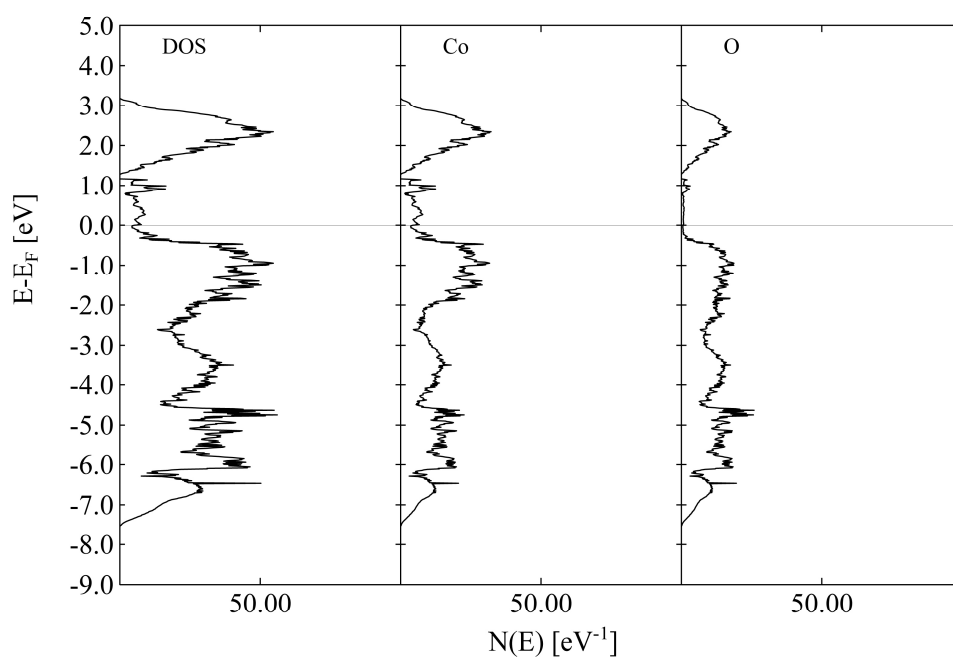


Abb. A.13: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,333$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

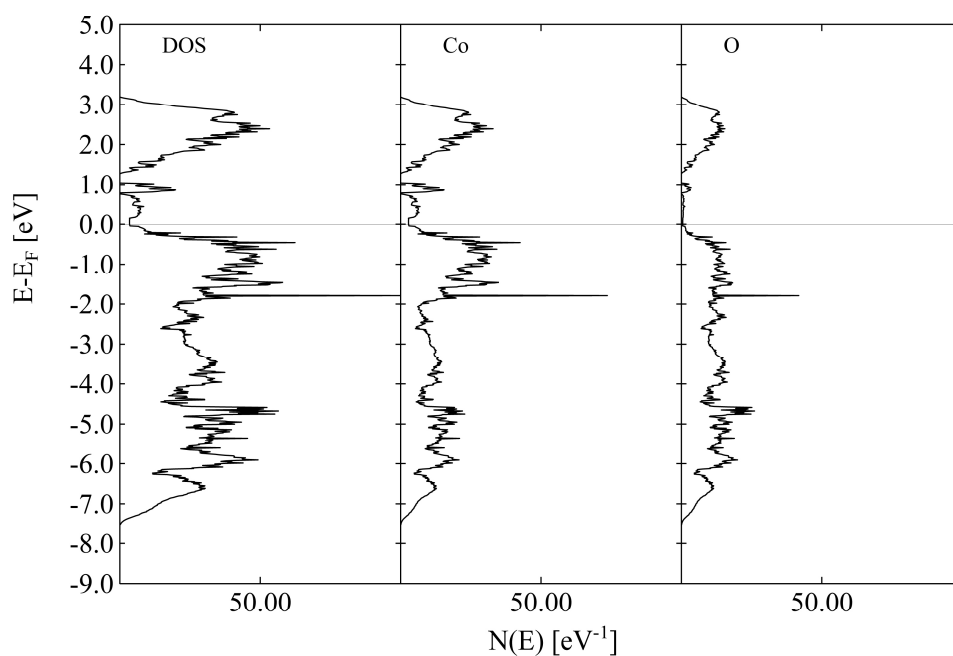


Abb. A.14: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,417$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

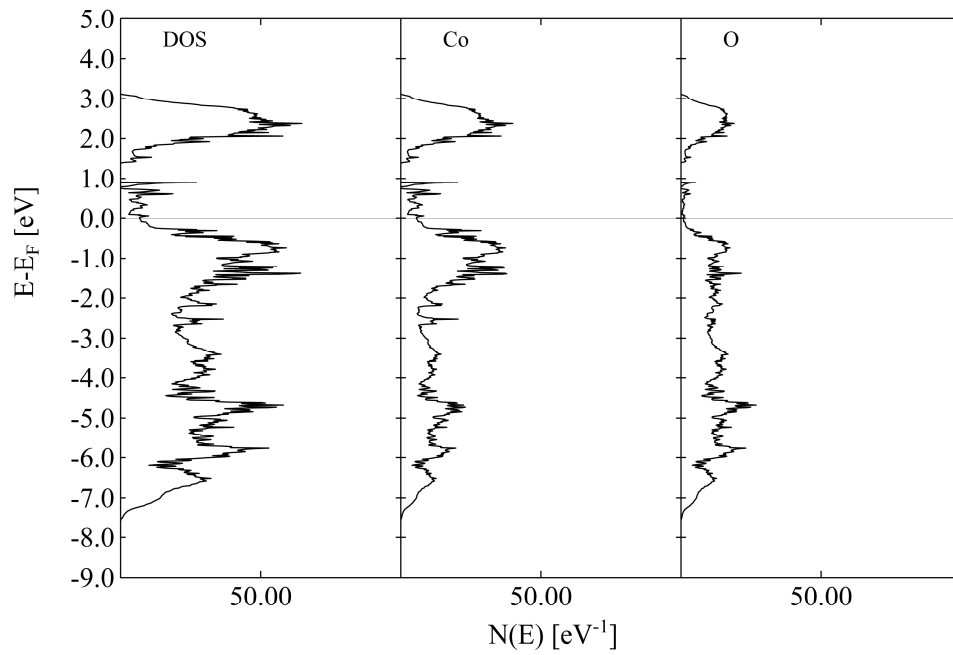


Abb. A.15: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,500$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

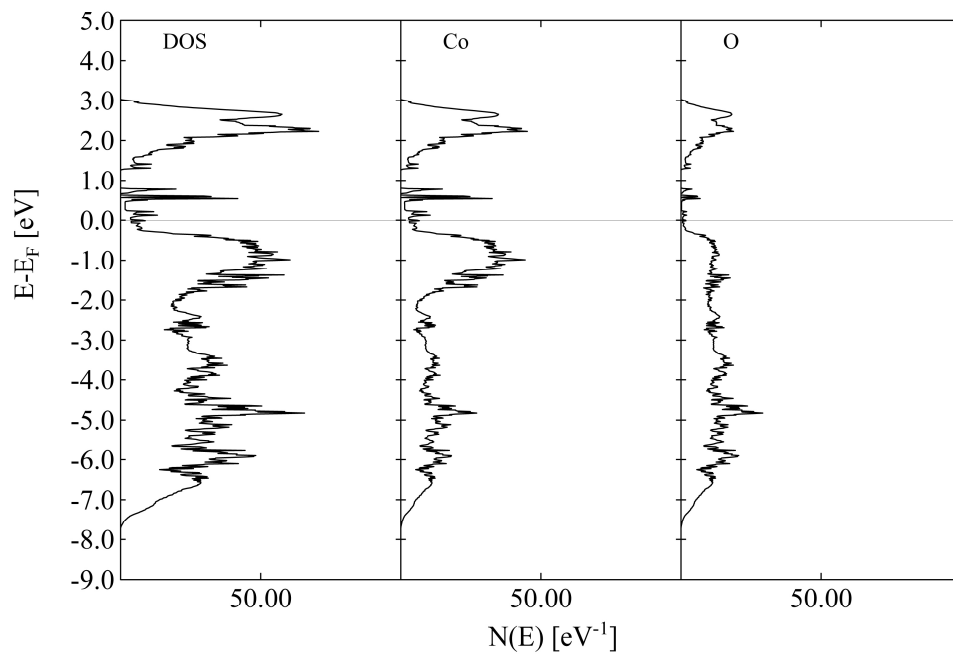


Abb. A.16: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,583$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

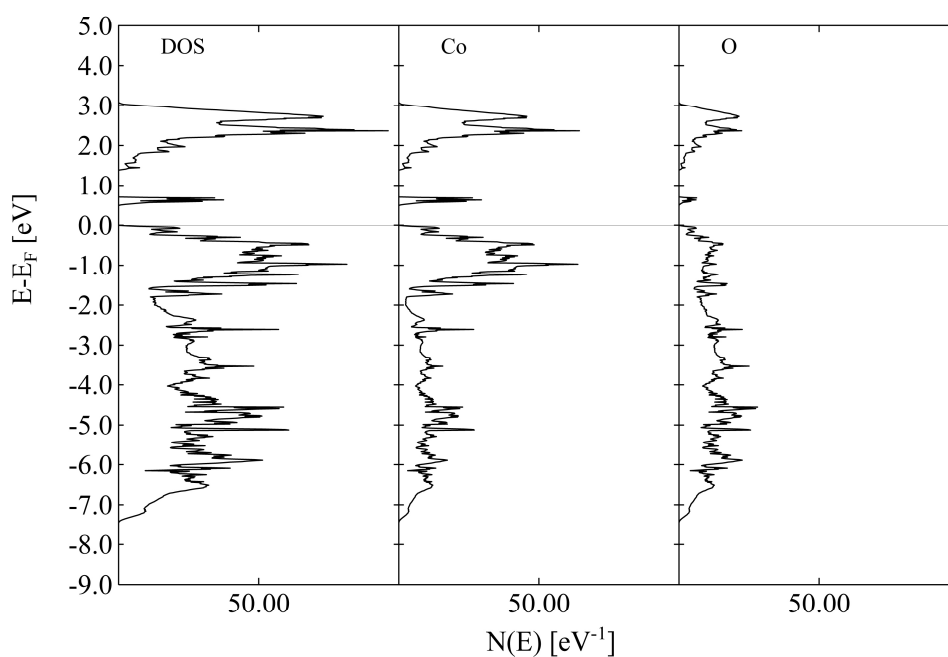


Abb. A.17: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,750$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

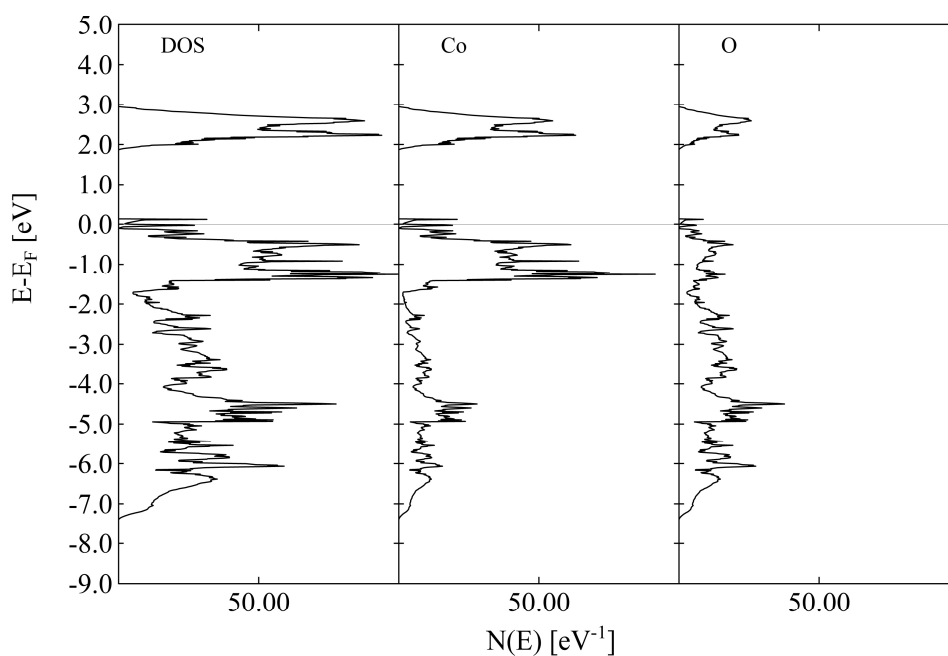


Abb. A.18: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,917$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

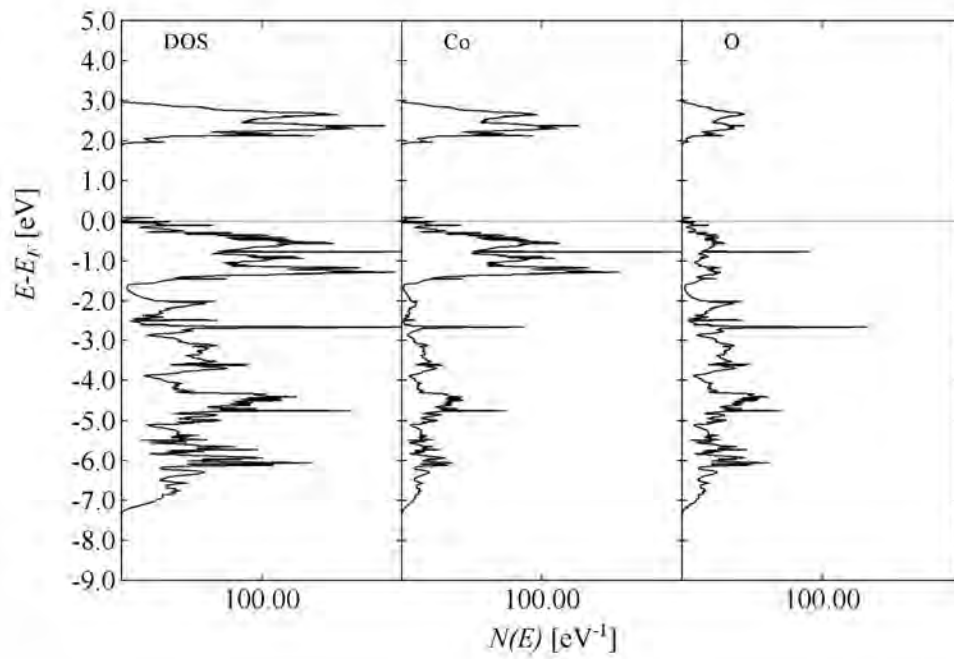


Abb. A.19: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 0,958$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

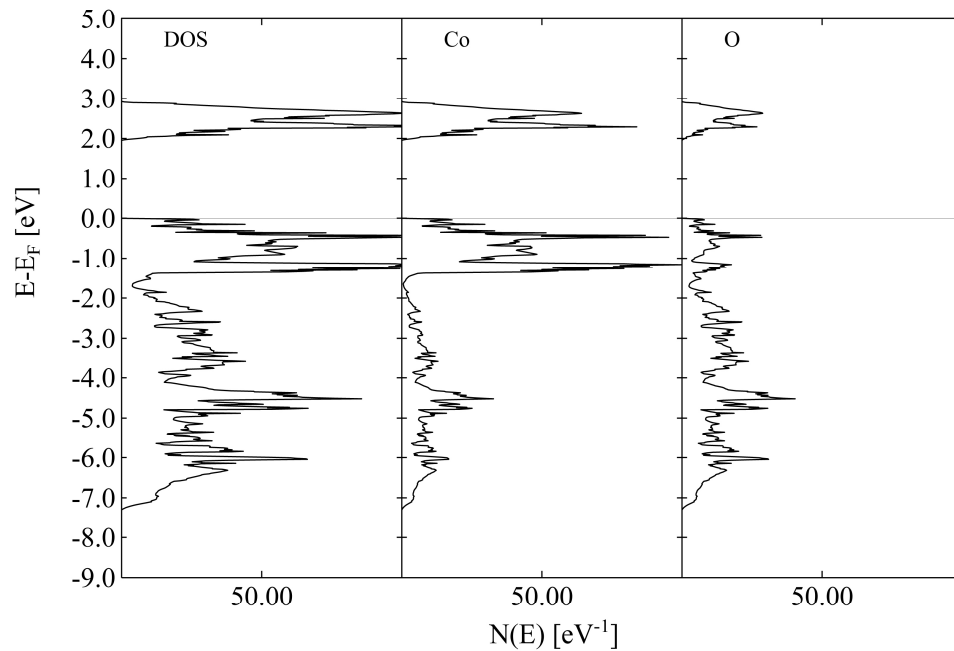


Abb. A.20: Mit dem LDA + U-Funktional berechnete Zustandsdichte und partielle Zustandsdichte von Li_xCoO_2 mit $x = 1$. Für die partiellen Zustandsdichten wurde jeweils über alle Atome der Atomsorte Co bzw. O summiert.

B. Hilfsmittel

Der vorliegende Text wurde mit dem Textverarbeitungsprogramm Microsoft Office Word 2003 [H1] in neuer deutscher Rechtschreibung [H2] erstellt. Zur Auswertung der PES-Experimenten wurde das Programm IGOR Pro [H3] verwendet.

Die Auftragungen wurden mit ORIGIN 6.0 [H4], die Strukturabbildungen mit dem Programm DIAMOND 2.0 [H5] und Auszüge aus elektronischen Schriftstücken mit Acrobat Professional [H6] erzeugt. Zur Bearbeitung von Abbildungen wurde das Programm Photoshop CS2 [H7] verwendet.

Lebenslauf

Name Stefan Laubach
geboren am 26.03.1976
in Hanau
Familienstand verheiratet

Schulausbildung

1982-1986 Grundschule Eichen in Nidderau
1986-1995 Otto-Hahn-Schule, Hanau
Juni 1995 Abitur

Studium

1995-1996 Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Hochschule Darmstadt
1996-2003 Chemiestudium an der Technischen Hochschule/Universität Darmstadt
Sept. 1999
-Mai 2000 Auslandsaufenthalt an der University of Bristol (England),
Final Year Research Project (dortige Studien-Abschlussarbeit):
„Ion-Imaging Studies of the Photodissociation of IBr“
Feb. 2003 Diplomhauptprüfung
Diplomarbeit: Elektronenstruktur der Interkalationsverbindung NaV_2O_5
Sept. 2003 Beginn der Promotion und Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. P. C. Schmidt

Qualifikationen

2003-2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im SFB 595 am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt
seit Dez. 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt

Stefan Laubach

13. Oktober 2008
Händelstr. 42
64291 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Stefan Laubach

13. Oktober 2008
Händelstr. 42
64291 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

